

Die Komplexverbindungen des Kupfer(II)-azids. VI¹⁾ Die Azidocuprate der Elemente der 1. und 2. Gruppe des periodischen Systems

Von M. STRAUMANIS und A. CĪRULIS

In früheren Arbeiten wurde die Darstellung einer Reihe von Azidocupraten beschrieben¹⁾. Um einen vollständigen Einblick in den Aufbau und das Verhalten dieser Verbindungen in den ersten beiden Gruppen des periodischen Systems zu erhalten, wurden noch einige weitere Verbindungen hergestellt.

Die Azidocuprate der 1. Hauptgruppe

Die Cuprate $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$, $\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ sind schon früher beschrieben worden¹⁾, es fehlen noch diejenigen des Kaliums, Rubidiums und Caesiums.

1. Kalium-triazido-cuprate: $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$

In einer 3 g KN_3 enthaltenden heißen konzentrierten wäßrigen Lösung wurden 5 g $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ gelöst und dann nach einigen Minuten die braune Flüssigkeit vom Niederschlag in ein Gläschen abgegossen. Nach Hinzugeben von 20 cm³ Methanol und Stehenlassen erscheinen beim Abkühlen auf dem Boden des Gläschens blauviolette, mit grünlichem Glanz behaftete Kristallblättchen, die sich nach Absaugen und Waschen mit Methanol als das Monohydrat erwiesen; allerdings fielen die Analysenergebnisse nicht sehr gut aus (vgl. Tabelle 1, Verb. 1).

Tabelle 1

Analysenergebnisse des $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Rb}[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$,
 $\text{Cs}[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$ und $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$
Me = Kation der Komplexe

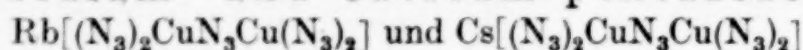
		Me in %	Cu in %	N in %	H ₂ O in %
1. $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$	ber.	15,84	25,76	51,10	7,30
„	gef.	16,50	25,08	50,37	6,20
2. $\text{Rb}[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$	ber.	20,22	30,07	49,71	—
„	gef.	21,20	30,06	48,66	—
3. $\text{Cs}[\text{Cu}_2(\text{N}_3)_5]$	ber.	28,26	27,05	44,69	—
„	gef.	28,63	26,73	44,30	—
4. $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	ber.	23,47	17,03	45,03	14,47
„	gef.	22,68	17,40	44,69	—

¹⁾ V. vgl. A. CĪRULIS u. M. STRAUMANIS, Ber. dtsch. chem. Ges. **76** (1943), 825;
IV. vgl. M. STRAUMANIS u. A. CĪRULIS, Z. anorg. Chem. **252** (1943), 9.

Das wasserhaltige Präparat erhält man in blauvioletten, glänzenden Blättchen, die doppelbrechend sind und im durchgehenden Licht grünlich erscheinen. Das wasserfreie $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ ist dunkler und stellt ein fast schwarzes Pulver dar. Beide Verbindungen lösen sich im Wasser ziemlich schwer mit grünlich-brauner Farbe; beim stärkeren Verdünnen zersetzen sie sich in die Komponenten. Wenig löslich in Alkohol, noch weniger in Äther.

$\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ brennt in der Flamme zischend, mit hellem Schein. Die wasserfreie Verbindung brennt in kleinen Mengen (bis 5 mg) ebenso, explodiert aber in größeren Mengen (0,1 g) unter scharfem Knall.

2. u. 3. Rubidium- und Caesium-pentazido-dicuprate



Frisch hergestelltes, ausgewaschenes, noch feuchtes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ wird in einer konzentrierten Lösung von RbN_3 (bzw. CsN_3) in der Wärme bis zur Sättigung gelöst; dann werden noch einige Tropfen der Lösung hinzugefügt, damit sich kein ungelöstes $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ absetzt. Während des Erhaltens entstehen dann leicht größere und feinere Kriställchen der Verbindungen 2 und 3. Methanol darf nicht hinzugegeben werden, da sich sonst auch RbN_3 (bzw. CsN_3) ausscheiden könnte. Nach dem Filtrieren, einmaligem Waschen mit kaltem Wasser und Methanol muß der Niederschlag, um Explosionen vorzubeugen, noch feucht vom Filtrierpapier abgenommen und bei Zimmertemperatur getrocknet werden²⁾. Wie aus den Analysen der Tabelle I zu ersehen ist, hat man es dann mit den wasserfreien Verbindungen 2 und 3 zu tun.

Die Rubidiumverbindung bildet feine, seidenartig glänzende Kristallnadeln; sie ist bei Tageslicht rotbraun, in größeren Kristallen fast schwarzbraun. In durchfallendem Licht sind die feinen Nadelchen gelblich-rot. In Wasser lösen sie sich schwer, aber mit gelblich-brauner Farbe. Explosionspunkt $230\text{--}233^\circ$; in der Flamme detoniert die Verbindung mit grünem Schein; empfindlich gegen Schlag.

Die Caesiumverbindung kristallisiert in feinen, sehr dünnen, stark glänzenden Blättchen, die in der Aufsicht schwarzviolett, mit rötlichem Glanze behaftet, erscheinen. In durchfallendem Licht sind sie gelblich-rot, die Lösung ist rötlich-braun. Die Verbindung ist gegen Reiben und Schlag sehr empfindlich, explodiert heftig in der Flamme mit hellem, grünumsäumtem Schein und besitzt starke initale Eigenschaften. Explosionspunkt 210°C .

Die Azidocuprate der 2. Hauptgruppe

Es gelang nicht, Beryllium- und Magnesiumcuprate herzustellen, da in den Lösungen der Beryllium- und Magnesiumazide das Kupferazid nicht aufgelöst werden kann. Es läßt sich nicht einmal die charakteristische rotbraune Färbung beobachten.

²⁾ Beim Abnehmen der Cs-Verbindung vom Filtrierpapier mit einem Holzstäbchen ereignete sich eine starke Explosion, wobei der eine von uns (A. C.) leicht verletzt wurde. Der Tisch, auf dem das Präparat lag (3 g), erhielt eine tiefe Einbuchtung. Auch das Rb-Präparat, das sich dort befand, ging in die Höhe.

Dagegen löst sich Kupferazid in einer Calciumazidlösung normalerweise mit rotbrauner Farbe, doch gelang es nicht, das Cuprat auszukristallisieren. Beim Stehen der Lösung scheidet sich nichts aus, auch nicht nach Hinzufügen von Alkohol. Es wurde deshalb versucht, die Lösung einzudampfen, doch konnten auch auf diese Weise nach einmonatigem Stehen im Exsikkator keine Kristalle erzielt werden. Beim Eindampfen an der Luft bildet sich zwar nach längerer Zeit ein Niederschlag, dieser erwies sich aber als ein Gemisch von $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{OH})\text{N}_3$ und CaCO_3 .

4. Strontium-tetrazido-cuprat: $\text{Sr}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Eine konzentrierte, heiße Lösung von $\text{Sr}(\text{N}_3)_2$ wird mit $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ gesättigt. Die Auflösung erfolgt leicht mit rotbrauner Farbe. Dann wird vom Niederschlag abgegossen und die Flüssigkeit stehen gelassen; es kristallisiert zunächst nichts. Nach 2 Wochen, wenn fast sämtliches Wasser verdampft ist, erscheinen am Boden des Gefäßes neben feinerem Niederschlag $[\text{Cu}(\text{OH})\text{N}_3, \text{SrCO}_3]$ große, fast schwarze, gut ausgebildete prismatische Kristalle (1–2 mm), die dann abgesaugt, mit Methanol gewaschen und bei Zimmertemperatur getrocknet werden können. Die Flächen der Kristalle erscheinen stark angeätzt, besitzen trotzdem einen schönen Glanz. Analysiert wurden nur die großen Kristalle (Tabelle I).

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser und Methanol mit brauner Farbe, von viel Wasser wird sie zersetzt. Beim Einbringen in eine Flamme verbrennen die Kristalle (leichte Verpuffung) mit rotem, grün umsäumtem Feuer. Das Präparat explodiert beim Schlagen nur schwach, stark dagegen beim Erwärmen (nach Wasserabgabe). Der Wassergehalt der Kristalle konnte nicht ermittelt werden, da unterhalb 90° das Wasser nicht entwich, bei höheren Temperaturen jedoch die Präparate bei gleichzeitiger Wasserabgabe heftig explodierten. Der Explosionspunkt hängt dabei noch von der Menge des Präparates ab: so explodierten 5 mg des Komplexes bei etwa 190° nach Ablauf $\frac{1}{2}$ Minute, 0,8 g schon bei etwa 100° , aber erst nach $\frac{1}{2}$ Stunde. Es ist das eine Erscheinung, die von KAST³⁾, PATRY⁴⁾ u. a. am Trinitrotoluol und am Knallquecksilber schon früher sorgfältig untersucht worden ist.

Die Azidocuprate der 1. und 2. Nebengruppe

Da die Azide des Silbers und Goldes in Wasser unlöslich sind, so kann z. B. ein Silberazidocuprat nach den bisherigen Methoden nicht dargestellt werden. Auch das Hinzufügen von Ag-Salz zum $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$ führte nicht zum Ziel, denn der ausgeschiedene Niederschlag erwies sich nicht als einheitlich. Die Existenz solcher Verbindungen ist deshalb sehr fraglich.

In wäßrigen Lösungen der Zink-, Cadmium- und Quecksilberazide löst sich das $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ nicht. Die Lösungen färben sich nur schwach

³⁾ H. KAST, Z. angew. Chem. **36** (1923), 404.

⁴⁾ M. PATRY, Brennen und Detonieren von Explosivstoffen, 1939.

gelblich. Desgleichen gelang es nicht, durch Hinzufügen von Sulfaten des Zinks, Cadmiums oder von Quecksilberniträt zu $\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$ -Lösungen zu den erhofften Verbindungen zu gelangen. Im Falle des Quecksilbers explodierten die Präparate schon unter der Lösung.

Eigenschaftsänderungen der Cuprate innerhalb der ersten beiden Hauptgruppen

Der Zusammenhang zwischen der Koordinationszahl des Anions der Cuprate und der Größe des Kations läßt sich aus folgender Zusammenstellung entnehmen:

Verbindungen	Zahl der N_3 -Gruppen pro Cu-Atom im Komplex
$\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Li}_4[\text{Cu}(\text{N}_3)_6]$	6
$\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Na}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$	3
$\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Cu}(\text{N}_3)_3]$	3
$\text{Rb}[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	$2\frac{1}{2}$
$\text{Cs}[(\text{N}_3)_2\text{CuN}_3\text{Cu}(\text{N}_3)_2]$	$2\frac{1}{2}$

Die Zahl der N_3 -Gruppen per Cu-Atom im Anion fällt somit mit der Vergrößerung der Kationenradien; es gelang dabei auf keine Weise, Verbindungen mit höherer oder niedrigerer Koordinationszahl, als in der Tabelle angeführt, herzustellen. Die Verminderung der Koordinationszahl fällt noch mehr auf, wenn man die Zahl der Wassermoleküle, mit denen die Verbindungen kristallisieren, in Betracht zieht. So vermag das kleine Lithiumion einen Komplex mit 6 Azidionen auf 1 Cu-Zentralion und 3 Wassermolekülen zu bilden, während die Verbindungen mit den großen Rb^+ - oder Cs^+ -Ionen wasserfrei kristallisieren, wobei auf 1 Cu^{2+} -Zentralion nur $2\frac{1}{2}$ Azidionen kommen. Letztgenannte Verbindungen derselben allgemeinen Formel konnten bisher nur mit sekundären und tertiären organischen Basen dargestellt werden¹⁾. Offenbar hängt dies mit der Größe des Elementarvolumens und Raumerfüllungsfragen zusammen. Besonders gut ist das an der Natrium- und der Kaliumverbindung zu sehen: im Gerüst der ersteren sind höchstwahrscheinlich noch genügend große Lücken vorhanden, die durch 2 Moleküle Wasser ausgefüllt werden können, während im zweiten Fall wegen der größeren Dimensionen des K^+ -Ions nur Platz für ein Wassermolekül übrigbleibt. Bei noch größeren Kationen wird nur noch 1 RbN_3 auf $2\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ gebunden, Platz für Wasser bleibt überhaupt nicht mehr übrig. Nähere Aufschlüsse wird hier allerdings nur die Strukturanalyse liefern können.

Mit der Zunahme des Atomgewichts des Kations vergrößert sich die Kristallisationsfähigkeit der Komplexe: so ist das Lithiumsalz sehr schwer zur Kristallisation zu bringen, während die Rubidium- und Caesiumsalze sehr leicht kristallisieren.

Die Stabilität gegenüber der Einwirkung von Wasser vergrößert sich in derselben Weise: die Lithiumkomplexe werden durch Wasser sehr leicht zersetzt, das Kaliumsalz ist schon weniger empfindlich, das Rubidium-, besonders aber das Calciumsalz ist gegen Wasser beständig, nur kochendes wirkt zersetzend.

Die Löslichkeit in Wasser und Alkohol vermindert sich in derselben Reihenfolge. Die Rubidium- und Caesiumkomplexe lösen sich fast gar nicht in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln.

Zieht man die ersten drei wasserhaltigen Verbindungen in Betracht, so steigt die Explosivität der Komplexe etwa ebenfalls mit dem Atomgewicht des Kations. Geht man aber von den wasserfreien Präparaten aus, so befindet sich das Minimum der Brisanz in der Mitte, beim Kalium, da die kaliumhaltige Verbindung am wenigsten gegen Reiben und Schlag empfindlich ist. Die Azidocuprate des Li und auch des Na, besonders aber die des Rb und des Cs sind äußerst explosiv. Was schließlich die Explosions Temperaturen betrifft, so lassen sich hier keine Gesetzmäßigkeiten feststellen.

In der 2. Hauptgruppe bilden Beryllium und Magnesium überhaupt keine Cuprate; sie sind in dieser Hinsicht den Elementen der Nebengruppe (Zn, Cd, Hg) ähnlicher.

Während es nicht gelang, ein festes Calciumsalz zu erhalten, bilden Strontium und Barium normale, lösliche Cuprate derselben Formel $(\text{Me}[\text{Cu}(\text{N}_3)_4])$; das Strontiumsalz kristallisiert mit $3\text{H}_2\text{O}$ und das Bariumsalz mit $2\text{H}_2\text{O}$. Wenn auch hier die Koordinationszahl des Anions dieselbe bleibt, so nimmt der Wassergehalt der Verbindungen mit steigendem Atomgewicht des Kations ab; vermutlich würde das Calciumsalz mit noch mehr Wassermolekülen kristallisieren, das Ra-Salz sich aber als wasserfrei erweisen.

Mit zunehmendem Atomgewicht des Kations vergrößert sich auch hier die Stabilität gegenüber Wasser und das Kristallisationsvermögen der Komplexe, es vermindert sich aber die Löslichkeit in Wasser und in Alkohol. Wegen des unbestimmten Verhaltens der Strontiumkomplexe lassen sich keine bestimmteren Angaben über die Explosivität der Verbindungen innerhalb der Gruppe machen.

Zusammenfassung

Die Darstellungsmethoden und die Eigenschaften der wasserhaltigen und der wasserfreien Azidocuprate des Kaliums, Rubidiums, Caesiums und Strontiums werden beschrieben.

Das Beryllium und Magnesium bilden keine Cuprate; das gleiche gilt für die Elemente der 1. und 2. Nebengruppe.

Auf die Änderung der Koordinationszahl, des Wassergehaltes und anderer Eigenschaften der Azidocuprate innerhalb der 1. und 2. Hauptgruppe des periodischen Systems wird hingewiesen.

Riga (Lettland), *Analytisches Laboratorium der Universität.*

Bei der Redaktion eingegangen am 23. Juni 1943

Doppelverbindungen aus Natriumoxyd und zweiwertigen Oxyden der Manganidenelemente¹⁾

Von G. WOLTERSDORF

E. ZINTL und W. MORAWIETZ haben gezeigt²⁾, daß sich Natriumoxyd an viele einfache Natriumsalze anzulagern vermag, obwohl diese nach den sonstigen Erfahrungen als neutral und abgesättigt zu betrachten sind. Die Zusammensetzung dieser so erzeugten „Orthosalze“ konnte in großen Zügen durch räumliche und elektrostatische Betrachtungen und Energieabschätzungen befriedigend erklärt werden. Die nur unter Verwendung von Natriumoxyd gewinnbaren Orthosalze werden durch Wasser oder Luftfeuchtigkeit „hydrolysiert“ oder durch Kohlensäure unter Bildung von Soda und „Normalsalzen“ wieder zerlegt.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit Untersuchungen über Reaktionen zwischen Natriumoxyd einerseits und den Oxyden der Elemente Zink, Kupfer, Kobalt und Nickel im zweiwertigen Zustand andererseits. Es sollte auf diesem Wege geprüft werden, inwieweit diese Schwermetalloxyde mit besonders geringen Säureeigenschaften zur Bildung von Natriumsalzen noch befähigt sind. Insbesondere wurden diese zum Teil sehr sauerstoffempfindlichen Oxyde gewählt, weil sie in bezug auf Ladung und Größe³⁾ ihrer Kationen vergleichbar sind mit dem gegenüber Natriumoxyd völlig beständigen Magnesiumoxyd. Gleichzeitig sollte geprüft werden, ob die von E. ZINTL und W. MORAWIETZ benutzte Annahme einer rein oder vorwiegend elektrostatischen Natur der Ionenbindung auch mit den Formeln für die Orthosalze mit Oxyden der Übergangselemente als saurem Bestandteil vereinbar ist oder ob für solche Verbindungen nichte elektrostatische Bindungskräfte zwischen den Ionen maßgebend mit in Rechnung gestellt werden müssen. Zur Klärung dieser Fragen wurde versucht, die basenreichsten Verbindungen, also die Orthosalze, herzustellen.

Echte Sauerstoffsalze, die sich von den genannten Oxyden herleiten lassen, sind noch nicht beschrieben worden. Unter diesen schwach sauren Metalloxyden hat das Zinkoxyd die stärksten Säureeigenschaften. Die Natriumsalze, die aus Zinkhydroxyd und Natronlauge gewonnen wurden, enthalten aber stets noch Wasser und sind nach

¹⁾ D 25.

²⁾ E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 372.

³⁾ Die Ionenradien in Achterkoordinaten nach V. M. GOLDSCHMIDT sind für Mg^{++} 0,78, für Zn^{++} 0,83, für Ni^{++} 0,78, für Co^{++} 0,82. Für Cu^{++} ergibt sich aus den ungleichen Cu-O-Abständen im Tenorit durch Mittelwertbildung der Ionenradius 0,82.

R. SCHOLDER und H. WEBER⁴⁾ als Hydroxosalze zu formulieren. Auf Grund der Ergebnisse von SCHOLDER und WEBER muß geschlossen werden, daß auch das von JORDIS⁵⁾ erwähnte Natriumzinkat Na_2ZnO_2 , das sich angeblich in Cupronelementen nach der Gleichung: $\text{Zn} + 2\text{NaOH} + \text{Cu}_2\text{O} = \text{Zn}(\text{ONa})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}$ bildet, ein Hydroxosalz darstellt.

Versuchsmethodik und experimentelle Ergebnisse

Gemische von Natriumoxyd und Schwermetalloxyd wurden in wechselnden Mengenverhältnissen unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Kohlendioxyd hergestellt und dann tagelang im Vakuum erhitzt.

Die Umsetzungen dieser Oxyde verlaufen langsam, und es gibt heute außer der Röntgenanalyse kein geeignetes Mittel, um sie einwandfrei zu verfolgen. Mit Hilfe von DEBYE-Aufnahmen an Präparaten wechselnden Natriumoxydgehaltes und verschiedener Erhitzungsdauer konnte die Zusammensetzung der jeweils Na_2O -reichsten Verbindung in entsprechender Weise wie bei der eingangs besprochenen Untersuchung über die „Orthosalze“ der Hauptgruppenelemente ermittelt werden.

Die Untersuchungen haben ergeben, daß die zweiwertigen Oxyde der vier Übergangselemente Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt mit Natriumoxyd Additionsverbindungen eingehen. Die Temperatur, bei der die Reaktion beobachtbar wird, ist für die vier Pulvergemische nahezu die gleiche und liegt bei 250° . Während der ersten Heizperiode sintern die Pulvergemische beträchtlich; bei den Pulvergemischen, die Kobalt- und Nickeloxyd enthalten, sind Beginn und Fortschritt der Reaktion schon äußerlich an einem deutlichen Farbwechsel zu erkennen. Bei Reaktionstemperaturen von etwa 350° und darüber ist der Umsatz nach einigen Tagen praktisch vollständig.

Als Orthosalze, d. h. als Verbindungen höchsten Natriumoxydgehaltes, wurden gefunden:

1. Natriumorthozinkat. Für diese Verbindung ergab sich die Formel Na_6ZnO_4 . Dieses Salz entsteht nämlich aus 3 Mol Na_2O und 1 Mol ZnO und vermag mit weiterem Na_2O nicht mehr zu reagieren. Es ist weiß. In Berührung mit atmosphärischer Luft zersetzt es sich sofort, indem es Wasser und Kohlendioxyd aufnimmt. Unter dem Einfluß mechanischer Bearbeitung, beim Zerstoßen und Pulvern erhalten die gesinterten Präparate mit freiem Na_2O einen auffällig gelben Farbton⁶⁾.

⁴⁾ R. SCHOLDER u. H. WEBER, Z. anorg. allg. Chem. **215** (1933), 355. Vgl. dort weitere Literaturangaben.

⁵⁾ E. JORDIS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **7** (1901), 469.

⁶⁾ Diese Erscheinung ist auch bei reinem Natriumoxyd zu beobachten. Die Änderung der Lichtabsorption ist wahrscheinlich durch Gitterdeformation bedingt und verschwindet wieder nach Erhitzen.

Läßt man auf 1 Mol ZnO nur 2 Mol Na_2O einwirken, so entsteht kein einheitliches Produkt; es gibt also keine Verbindung der Zusammensetzung Na_4ZnO_3 . Wahrscheinlich entsteht bei einem solchen Mischungsverhältnis Na_2ZnO_2 neben gleichen Mengen Orthosalz.

2. Natriumorthocuprat (II). Dieser Verbindung kommt die Formel Na_4CuO_3 zu. Sie ist wie das reine Kupferoxyd tiefschwarz gefärbt. Wie das Zinkat reagiert auch das Cuprat schnell mit dem Wasser und der Kohlensäure der Luft, wobei sich Natriumcarbonat und wasserhaltiges Kupferoxyd bilden. Neben dem Orthocuprat existiert nach dem Röntgendiagramm wahrscheinlich auch eine Verbindung Na_2CuO_2 und wenigstens noch ein weiteres Cuprat mit geringerem Natriumoxydgehalt.

3. Natriumorthonickelat (II). Die Verbindung hat die Zusammensetzung Na_2NiO_2 . Sie ist dunkelgrün gefärbt. Im Gegensatz zum olivfarbenen bis gelbbraunen Nickel(II)-oxyd NiO , das, sofern es nicht sehr hoch geglüht wurde (auf etwa 1000°), außerordentlich schnell bei Zimmertemperatur unter Schwarzfärbung Sauerstoff aufnimmt, ist das Orthonickelat gegen trockenen Sauerstoff bei Raumtemperatur völlig beständig. Von feuchter Luft wird es schnell hydrolysiert, wobei sich unter Mitwirkung von Luftsauerstoff schwarze wasserhaltige Nickeloxye bilden. Weiterhin existiert eine Phase mit weniger als 1 Mol Na_2O auf 1 Mol NiO .

4. Natriumkobaltat (II). Die dargestellten Präparate bestehen aus kleinen, durchscheinenden, violettroten Kristallen. Trotz des kristallinen Aussehens lieferten Kobaltpräparate besonders unscharfe Röntgendiagramme mit starker Grundschwärzung der Filme. Für das Orthokobaltat ließ sich die Zusammensetzung durch die Röntgenanalyse nicht mit derselben Sicherheit festlegen, wie für die übrigen Orthosalze. Es ergab sich jedoch, daß auf 1 Mol Kobaltoxyd 2 bis höchstens 2,4 Mol Na_2O entfallen. Dem Orthokobaltat wird die Formel Na_4CoO_3 als wahrscheinlich zugeordnet. Außer dieser Verbindung ist wenigstens noch eine Na_2O -reichere Phase im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{CoO}$ vorhanden. Die Kobaltate verhalten sich gegen Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit ebenso wie die Nickelate.

Besprechung der Versuchsergebnisse

Die Versuche haben gezeigt, daß zwischen Natriumoxyd und den angewandten Schwermetalloxyden Umsetzungen möglich sind. Die Reaktionsprodukte liefern eigene Röntgendiagramme, die nicht mit denen der Ausgangsstoffe in Beziehung stehen. Sie müssen deshalb als selbständige Phasen betrachtet werden und nicht etwa als Mischphasen auf der Basis einer der Komponenten. Weiterhin sind keine kontinuierlichen Linienverschiebungen beim Vergleich von Interferenzen etwas unterschiedlich zusammengesetzter Präparate zu beobachten, wie sie beim gegenseitigen

Ersatz von Ionen verschiedener Raumerfüllung auftreten. So ergibt sich, daß die aufgefundenen Phasen enge Homogenitätsgrenzen haben. Es liegt nun nahe, daß die Homogenitätsgebiete auch bei ganz-zahligen Komponentenverhältnissen liegen. Unter dieser Voraussetzung liefert die Röntgenanalyse die genauen Bruttoformeln der gebildeten Phasen trotz ihrer nicht sehr hohen Empfindlichkeit für den Nachweis geringer Stoffmengen.

Die bisher gefundenen „Orthosalze“ lassen sich in folgende Übersichtstafel zusammenstellen, in deren erster Zeile das Molverhältnis von Natriumoxyd zu Schwermetalloxyd angegeben ist:

$\text{Na}_2\text{O/MeO}$	< 1	1	2	3
Kobaltate	$(\text{Na}_2\text{CoO}_2)$	Na_4CoO_3	— — —
Nickelate	$(\text{Na}_2\text{Ni}_2\text{O}_3)$	Na_2NiO_2	— — —	— — —
Cuprate	$(\text{Na}_2\text{Cu}_2\text{O}_3)$	$(\text{Na}_2\text{CuO}_2)$	Na_4CuO_3	— — —
Zinkate	$(\text{Na}_2\text{ZnO}_2)$	— — —	Na_6ZnO_4

In die Zusammenstellung der Orthoverbindungen sind noch die Doppelverbindungen geringeren Natriumoxydgehaltes mit aufgenommen worden, soweit sich ihre Existenz aus dem vorhandenen Versuchsmaterial ergibt. Da aber die genaue Zusammensetzung der natriumoxydärmeren Additionsprodukte noch nicht geklärt ist, so sind die Formeln dieser Phasen in Klammern gesetzt. Durch Striche wird das Nichtvorhandensein entsprechender Doppelverbindungen zum Ausdruck gebracht, durch Punktreihen das Fehlen von Versuchsmaterial.

Es wäre nun zu prüfen, ob die Natriumoxyd-Schwermetalloxyd-Doppelverbindungen als Salze zu betrachten sind. Als Kennzeichen eines echten Salzes soll das Vorhandensein einer räumlich abgrenzbaren Gruppe im Raumgitter betrachtet werden. Diese Baugruppe stellt den sauren Bestandteil des Salzes dar. Sie bildet häufig auch energetisch eine solche Einheit, daß sie beim Auflösen des Salzes in einem polaren Lösungsmittel erhalten bleibt. Eine Ausnahme in dieser Hinsicht bilden unter anderem die von E. ZINTL und W. MORAWIETZ neu aufgefundenen Orthosalze, deren Anionengruppen durch Wasser zerstört werden. Ihnen kann im allgemeinen der Salzcharakter nicht abgesprochen werden. Die von den genannten Autoren aufgefundenen Zusammenhänge zwischen Bruttoformel und Komplexenergie sprechen in den zutreffenden Fällen für das Auftreten abgrenzbarer Anionengruppen, obwohl der röntgenographische Beweis dafür nicht erbracht werden konnte.

In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß den energetischen Rechnungen nach E. ZINTL und W. MORAWIETZ kein zu großes Gewicht beigelegt werden darf, weil in manchen Fällen der Betrag für die Komplexbildungsenergie der Doppelverbindungen — eine sehr kleine Differenz großer Energiebeträge — die Größenordnung der rechnerischen Vernach-

lässigungen erreicht. Wie man sich leicht durch zahlenmäßige Ausrechnung überzeugen kann, gilt dies vor allem für Systeme, deren „saure Komponenten“ Kationen schwacher Feldwirkung²⁾ enthalten.

Räumliche Betrachtungen machen es unwahrscheinlich, daß in allen aufgefundenen Phasen abgrenzbare Anionengruppen vorliegen. Eine salzartige Verbindung der Formel $\text{Na}_6[\text{ZnO}_4]$ würde eine energetisch wenig begünstigte A_6B -Struktur darstellen. Die ZnO_4 -Gruppe ist, rein elektrostatisch betrachtet, unbeständig wegen der kontrapolarisierenden Wirkung⁷⁾ der Natriumionen im Verein mit ihrer geringen inneren Festigkeit²⁾. Gegen das Vorhandensein abgeschlossener und gleich gebauter Oxokomplexe in den Verbindungen Na_2NiO_2 , Na_2CuO_2 und Na_2ZnO_2 bzw. Na_4CuO_3 und Na_4CoO_3 sprechen die ganz verschiedenartigen Röntgeninterferenzen dieser Phasen.

Aus diesen Gründen werden zunächst die neuen Doppelverbindungen nicht als Salze betrachtet. Sie gehören vielleicht den spinellartigen Strukturen, d. h. „Gittern ohne abgrenzbare Baugruppen“ an oder sind Übergangsglieder zu dieser Verbindungsklasse mit nur teilweise aufgelösten Anionengruppen.

Die genaue Klassifizierung setzt die Kenntnis der Atom- bzw. Ionenlagen im Kristallgitter voraus. Jedoch war eine eindeutige Indizierung der DEBYE-Diagramme wegen der hohen Linienzahl nicht möglich. Einkristalle für Drehkristallaufnahmen konnten nicht erhalten werden, ein Umstand, der im Wesen des Herstellungsverfahrens begründet ist.

Aus praktischen Gründen wurden die aufgefundenen Phasen im vorausgehenden Abschnitt in der für echte Salze üblichen Weise bezeichnet, obwohl sie vermutlich dieser Verbindungsklasse nicht angehören.

Aus dem Umstand, daß die untersuchten Schwermetalloxyde sich mit Natriumoxyd umsetzen, während das in bezug auf Ionenladung und Ionenradius gleichwertige Magnesiumoxyd nicht reagiert, wird gefolgert, daß die Kräfte, die die Bildung der erhaltenen Schwermetall-Natriumoxyddoppelverbindungen ermöglichen, nicht maßgeblich elektrostatischer Natur sind. Weiterhin weist das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Schwermetalloxyde auf die wesentliche Mitwirkung von Austauschbindungskräften hin.

Dieses Ergebnis ist nicht überraschend, wenn man bedenkt, daß nach eingehenden Rechnungen von J. H. DE BOER und E. J. B. VERWEY schon in gewöhnlichen Erdalkaligittern mit Steinsalzstruktur die Gitterenergie

⁷⁾ Vgl. V. M. GOLDSCHMIDT, Geochemische Verteilungsgesetze VII, Norske Skr. Vid. Akad., Math.-Nat. Kl. 1926, Nr. 2, 64 u. Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 34 (1928), 459.

nicht ausschließlich durch die COULOMB-Energie bestimmt ist⁸⁾. In viel höherem Maße gilt dies sicher für die zweiwertigen Oxyde der Manganiden-elemente, die in verschiedenen Gitterstrukturen kristallisieren, während entsprechend den Ionenradienverhältnissen bei rein elektrostatischer Anziehung nur Steinsalzgitter zu erwarten wären⁹⁾ ¹⁰⁾. Es ist daher nicht verwunderlich, wenn an dem Aufbau der neuen Verbindungen eine von der reinen Ionenbindung verschiedene Bindungsart erheblich beteiligt ist und wenn diese wahrscheinlich gerichteten Valenzkräfte im vorliegenden Falle für die Bildung von Doppelverbindungen, und zwar solchen ganz verschiedener Zusammensetzung maßgebend sind.

Wegen der wesentlichen Beteiligung von nicht-COULOMB'schen Bindungskräften an dem Aufbau der vorliegenden Doppelverbindungen und wegen der Unwahrscheinlichkeit für das Vorhandensein abgeschlossener Oxokomplexe hat es keinen Sinn, für diese Verbindungen die von E. ZINTL und W. MORAWIETZ aufgestellten energetischen Beziehungen zu diskutieren. Tatsächlich hat als einziges Orthosalz das Natriumorthonickelat die erwartete Zusammensetzung.

Durchführung der Versuche

Die Natriumoxyd-Metalloxydpräparate wurden durch Erhitzen der Oxydgemische in Silberschiffchen auf Temperaturen über 350° dargestellt, wobei das Mischungsverhältnis der Komponenten systematisch verändert wurde. Die allgemeinen präparativen und röntgenographischen Methoden, insbesondere die Arbeitsweisen zum Fernhalten von Feuchtigkeit und Kohlensäure der Luft, sind die gleichen wie die von E. ZINTL und W. MORAWIETZ²⁾ benutzten. Da bei unseren Systemen weder die Röntgendiagramme der Metasalze auf unabhängigem Wege hergestellt werden konnten, noch Anhaltspunkte für die Zusammensetzung der Orthosalze gegeben waren, so konnte ein Ergebnis jeweils nur durch den Vergleich der Röntgenaufnahmen einer sehr großen Zahl von verschiedenen zusammengesetzten Pulverpräparaten erhalten werden. Analogieschlüsse von einem System auf das nächste führten stets zu Fehlschlüssen.

Wegen der außerordentlichen Empfindlichkeit der zweiwertigen Oxyde von Nickel und Kobalt gegen Spuren von Sauerstoff¹¹⁾ wurden alle Operationen mit diesen durch thermische Zersetzung der Carbonate im Hochvakuum hergestellten Oxyden im gereinigten Stickstoff bzw. Stickstoffstrom vorgenommen. Zur Reinigung des Stickstoffes diente Chrom(II)-chloridlösung, Natronlauge, Schwefelsäure und Phosphor(V)-oxyd.

Im folgenden werden die Präparate und deren DEBYE-Diagramme durch Zahlenwerte bezeichnet, die angeben, wieviel Mol Natriumoxyd auf 1 Mol Schwermetalloxyd gemäß der durchschnittlichen Bruttozusammensetzung der reinen und der gemischten Phasen entfallen.

⁸⁾ J. H. DE BOER u. E. J. B. VERWEY, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **55** (1936), 443.

⁹⁾ Vgl. dazu F. HUND, Z. Physik **94** (1935), 18ff.

¹⁰⁾ Über den Einfluß nichtelektrostatischer Kräfte bei Verbindungen der Manganiden vgl. auch das bei W. KLEMM, Die Chemie **56** (1943), 1 Gesagte.

¹¹⁾ Vgl. M. LE BLANC u. R. MÜLLER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **39** (1933), 204.

Auf die zahlenmäßige und die graphische Wiedergabe der Diagramme wird zur Abkürzung der Beschreibung verzichtet. Eine genaue graphische Darstellung der Röntgeninterferenzen ist in der Dissertation des Verfassers über „Lithium-Aluminiumlegierung“ und „Orthosalze von Sauerstoffsäuren zweiwertiger Manganiden-Elemente“, Freiburg i. Br. 1936, niedergelegt.

1. Natriumorthozinkat. Reines Zinkoxyd p. a. von Merck wurde vor der Verwendung im Hochvakuum auf etwa 450° erhitzt. Die für die einzelnen Präparate verwendeten Einwaagen wurden nach der Wägung nochmals für etwa 1 Stunde im Vakuum auf die angegebene Temperatur gebracht. Sie sind darauf mit feuchter Luft nicht mehr in Berührung gekommen.

Die $\text{Na}_2\text{O}/\text{ZnO}$ -Gemische wurden etwa 1 Woche auf 360—400° im Vakuum erhitzt. Die Analysenwerte der fertigen Präparate ergaben sich durch elektrolytische Bestimmung des Zinkgehaltes eingewogener Durchschnittsproben. Die Kontrolle der Methode lieferten einige Alkalibestimmungen nach Abtrennung des Zinks als Sulfid.

Ein Zinkpräparat, das auf 1 Mol ZnO etwa 5 Mol Na_2O enthält, zeigt u. a. sämtliche Reflexe, die mit denen des Natriumoxyds in bezug auf Lage und Intensität identisch sind. Alle Natriumoxydlinien sind bei einer Zusammensetzung 3,4 noch vorhanden, nur erscheint in zwei Fällen die Lage etwas verschoben als Folge einer Überlagerung von Interferenzen des Orthosalzes. Bei einem Mischungsverhältnis 2,9 sind die ersten drei Reflexe des Natriumoxyds verschwunden, während das Ausbleiben der übrigen wegen Koinzidenzen nicht zu verfolgen ist; weiterhin ist die erste und dritte Linie des Diagramms neu und gehört schon der nächst natriumoxydärmeren Phase an. Die Zusammensetzung des Orthozinkats ist damit in die beiden Grenzen 2,9 und 3,4 eingeschlossen worden. Berücksichtigt man die geringe Empfindlichkeit des Natriumoxydnachweises neben dem Orthosalz sowie den Umstand, daß etwa 3% des analytisch bestimmten Natriums als indifferentes Hydroxyd vorliegen, so ergibt sich, daß das Orthozinkat 3 Mol Na_2O auf 1 Mol ZnO enthält. Man erhält damit die Formel Na_6ZnO_4 . Bis zu einem Molverhältnis 1,2 wurde die Zunahme der relativen Linienschwärzung für die zweit- Na_2O -reichste Phase verfolgt. Bei derselben Zusammensetzung sind auch noch die ersten beiden Interferenzen des Orthosalzes vorhanden. Es wird deshalb geschlossen, daß die Phase $\text{ZnO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O} = \text{Na}_4\text{ZnO}_3$ nicht existiert; wahrscheinlich hat also das Metazinkat die Formel Na_2ZnO_2 .

2. Natriumorthocuprat(II). Ein reines Kupferoxydpräparat p. a. von Merck wurde zunächst 10—12 Stunden im offenen Tiegel geglüht. Zur Prüfung der Zusammensetzung wurde der Kupfergehalt durch Elektrolyse bestimmt, wobei sich innerhalb der Fehlergrenzen theoretische Werte ergaben.

Die Mischungen aus Natriumoxyd und Kupferoxyd wurden zur Umsetzung 1 Woche im Vakuum bei 350—400° getempert. Um beim Erhitzen der Oxydgemische eine Zerstörung des Quarz- bzw. Hartglasrohres durch Natriumoxyddampf bei erhöhter Temperatur zu vermeiden, soll nach E. ZINTL und W. MORAWIETZ ein Schutzrohr aus Glas, Silber oder Eisen über das Schiffchen mit der Pulvermischung entlang der heißen Zone geschoben werden. Bei der Herstellung von Natriumcupraten darf jedoch das Schutzrohr nicht aus Eisen bestehen, da sonst die Pulvermischung beim Erhitzen im Vakuum Sauerstoff liefert, während gleichzeitig das Eisen oxydiert wird. Diese Sauerstoffwanderung vom Kupferoxyd zum räumlich getrennten Eisen ist jedoch nur so lange zu beobachten, bis das Schwermetall sich mit dem Natriumoxyd vollständig umgesetzt hat. Wegen Verwendung von Eisenschutzrohren wurden auf den zuerst hergestellten Präparaten Fremddlinien beobachtet, die jedoch entsprechend den nur geringen Sauerstoff-

verlusten die Auswertung auch dieser Filme nach Aufklärung des Vorganges nicht mehr störten.

Die Analyse der Cupratpräparate erfolgte durch Elektrolyse des Kupfers und Wägung des Alkalis als Sulfat. Der Sauerstoffgehalt der Präparate wurde durch Zersetzung der gewogenen Substanzproben im evakuierten Kolben durch Wasserdampf und nachträgliche Zugabe von stark schwefelsaurer Kaliumpermanganatlösung bekannten Oxydationswertes unter Luftabschluß nachgeprüft. Dabei wurde das nicht verbrauchte Oxydationsmittel nach vollständiger Auflösung der entstandenen Niederschläge im Vakuum in gewöhnlicher Weise zurücktitriert.

Das Röntgendiagramm eines Cupratpräparates mit etwa 20fachem Natriumoxyd-überschuß läßt deutlich das Beugungsbild des Natriumoxyds erkennen. Diese Aufnahme ist bezüglich der Lage der Reflexe — natürlich nicht in bezug auf die Intensitäten — identisch mit der Aufnahme eines Präparates vom Mischungsverhältnis 1,70 bis auf die Natriumoxydlinien 200 und 220. Die Interferenz 200 erscheint deutlich verschoben und die Linie 220 ist verschwunden, während andere gleich starke Reflexe noch zu sehen sind. Daraus muß geschlossen werden, daß nur diese beiden Interferenzen nicht mit dem des Orthosalzes zusammenfallen. Aus ihrem Vorhandensein im Film 2,20 wird nun gefolgert, daß das Präparat 2,20 noch freies Natriumoxyd enthält. Die Existenz von Metacuprat im Präparat 1,70 wird durch das Auftreten neuer Interferenzen angezeigt. Aus dem Vergleich der DEBYE-Diagramme ergibt sich mithin, daß die analytische Zusammensetzung des Orthosalzes zwischen den beiden Komponentenverhältnissen $\text{CuO} \cdot 1,7\text{Na}_2\text{O}$ und $\text{CuO} \cdot 2,2\text{Na}_2\text{O}$ liegt. Eine weitere Eingrenzung des Analysenwertes durch die Röntgenaufnahme ist in vorliegendem Falle nicht möglich. Aus den Befunden wird also für das Natriumorthocuprat die Formel Na_4CuO_3 abgeleitet.

Die Aufnahme eines Präparates der Zusammensetzung 0,9 weist ein gegenüber denen der Präparate 1,70 und 2,20 stark verändertes Interferenzmuster auf. Aus diesem Grunde ist mit dem Bestehen einer Verbindung Na_2CuO_2 mit Wahrscheinlichkeit zu rechnen. Da das Diagramm 0,9 nicht die Linien des Kupferoxydes enthält, so tritt wenigstens noch eine weitere Phase im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{CuO}$ auf.

3. Natriumorthonickelat(II). Nickeloxyd wurde nach den Vorschriften von M. LE BLANC u. H. SACHSE aus den zweiwertigen basischen Carbonaten durch thermische Dissoziation im Vakuum bei 400—450° gewonnen¹²⁾. Die völlige Abwesenheit von Kohlendioxyd und aktivem Sauerstoff wurde nachgewiesen. Die Präparate sahen olivgrün bis gelbbraun aus, waren äußerst feinteilig und sehr aktiv; sie nahmen Sauerstoff unter Erwärmung auf. Für jedes einzelne Doppeloxydpräparat mußte zur Umgehung einer direkten Einwaage von Schwermetalloxyd stets eine berechnete Menge basisches Carbonat neu zersetzt werden. Die Nickelatpräparate wurden durch 4—8tägiges Erhitzen der Oxydgemische im Vakuum hergestellt. Ihre Analyse erfolgte wiederum auf elektrolytischem Wege.

Der Vergleich der Interferenzbilder der Nickelatpräparate zeigt auf den ersten Blick, daß das Homogenitätsgebiet auf der natriumoxydreichen Seite zwischen den Molverhältnissen 0,71 und 1,48 liegt. Fast alle Interferenzen des Natriumoxyds sind vom reinen Natriumoxydfilm bis zum Film 1,48 zu verfolgen und sind im Diagramm 0,71 verschwunden. Dies gilt insbesondere für die Na_2O -Interferenz 200. Das Beugungsbild der Orthophase zieht sich über das ganze System der aufgezeichneten DEBYE-Aufnahmen mit Ausnahme natürlich der Diagramme der reinen Komponenten. Das Auftreten einer Metanickelatphase im Präparat mit dem Mischungsverhältnis 0,71 ist an dem Neuauftreten

¹²⁾ M. LE BLANC u. H. SACHSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 32 (1926), 58.

fünf neuer Linien deutlich zu erkennen; die übrigen Interferenzen, soweit sie nicht sehr schwach sind, scheinen mit denen des Orthosalzes zusammenzufallen. Daraus ergibt sich, daß das reine Orthonickelat natriumoxydreicher ist als das Präparat 0,71. Eine weitere Eingrenzung der analytischen Formel von der Natriumoxydseite als vorgenommen wäre zwar möglich, doch wurde darauf verzichtet. Die Intensität der Natriumoxydlinien im Diagramm des Präparates 1,48 läßt keinen Zweifel über das Vorhandensein noch erheblicher Mengen von freiem Natriumoxyd, so daß der beträchtliche Zeitaufwand für die Herstellung eines neuen Natriumorthonickelatpräparates mit etwas weniger Na_2O -Überschuß nicht gerechtfertigt erschien. Es ist also gezeigt worden, daß das Molverhältnis Natriumoxyd zu Nickeloxyd in der basenreichsten Phase ungefähr bei eins ($\text{NiO} \cdot \text{Na}_2\text{O}$) liegt. Daraus ergibt sich die Formel Na_2NiO_2 .

Da im Diagramm 0,71 die vierte Linie des Nickeloxyses (222) eindeutig fehlt und die Interferenz 111 deutlich nach kleineren Winkeln verschoben erscheint, d. h. ebenfalls fehlt, so ist mindestens noch eine Verbindung vorhanden, die weniger als 1 Mol Na_2O auf 1 Mol NiO enthält.

4. Natriumorthokobaltat(II). Die Gewinnung von Kobaltoxyd erfolgte nach einer der Nickeloxydherstellung entsprechenden Vorschrift von M. LE BLANC und E. MÖBIUS¹³⁾. Die Analyse der Kobaltatpräparate wurde auf elektrolytischem Wege durchgeführt, wobei in bekannter Weise eine annähernd äquivalente Nickellösung zugesetzt wurde, deren bekannter Gehalt in Rechnung gesetzt wurde.

Die Kobaltpräparate mußten mit Eisen- K_α -Strahlung geröntgt werden, da bekanntlich Kobalt von den Strahlen der Kupferanoden zur Fluoreszenz angeregt wird. Durch Braunsteinfilter, die durch Bestreichen von Papier mit einer Braunstein enthaltenden Stärkelösung hergestellt waren, wurde die K_β -Strahlung ausgefiltert.

Die röntgenographische Analyse des Systems Natriumoxyd-Kobaltoxyd bereitete unerwartete Schwierigkeiten. Die schärfsten Aufnahmen lieferten Präparate, die bei etwa 450° 14 Tage erhitzt waren. Die Wahl von Temperaturen über 500° führten zu einer Veränderung des ganzen Interferenzmusters bei gleichzeitiger Steigerung der Allgemeinschwärzung.

Auch die bei 450° hergestellten Präparate erzeugten starke Grundschrwärzung, obwohl die Ausgangsstoffe sehr gute und kontrastreiche Röntgenphotogramme lieferten. Eine bessere Linienschärfe konnte auch durch wochenlanges Heizen der Präparate nicht erzielt werden, obgleich man bei der Betrachtung der Präparate im Mikroskop deutlich sichtbare, einheitlich erscheinende Kristalle erkennen konnte.

Die zur Diskussion verwendeten DEBYE-Diagramme stammen von Präparaten mit gleicher thermischer Vorbehandlung, nämlich 14 Tage bei 450°. In den Aufnahmen der Präparate mit höchstem Natriumoxydgehalt (4 bzw. 2,6 Mol auf 1 Mol CoO) sind alle Reflexe des Natriumoxyses deutlich zu erkennen. Ob im Präparat 2,25 noch freies Natriumoxyd vorhanden ist, läßt sich nicht einwandfrei entscheiden. Die Linie 200 ist nicht aufzufinden, was neben der Allgemeinschwärzung auch durch die Nachbarschaft einer wesentlich stärker gewordenen Orthosalzinterferenz zu erklären ist. An den übrigen Stellen, an denen Na_2O -Reflexe zu erwarten sind, sind zwar Schwärzungen des Films zu erkennen, aber diese Feststellung allein ist noch kein hinreichendes Kennzeichen für die Anwesenheit von ungebundenem Natriumoxyd; es wäre außerdem das völlige Fehlen der entsprechenden Linien im Diagramm 1,66 noch nachzuweisen. Im vorliegenden Falle ist dieser Entscheid jedoch wegen der besonders starken Grundschrwärzung des betreffenden Filmes nicht in einwandfreier Weise zu liefern. Die bisher besprochenen Feststellungen

¹³⁾ M. LE BLANC u. E. MÖBIUS, Z. physik. Chem. Abt. A 142 (1929), 151.

sprechen jedenfalls nicht gegen die Auffassung, daß im Präparat 2,25 noch die Natriumoxydphase vorhanden ist.

Das Fehlen von Metakobaltatinterferenzen im Diagramm 2,25 spricht gegen eine Formel $\text{CoO} \cdot 2,5\text{Na}_2\text{O}$ bzw. $\text{Na}_{10}\text{Co}_2\text{O}_7$; desgleichen auch die relativ große Intensität der Na_2O -Linien in der Röntgenaufnahme des Präparates 2,60. Die einfachste Erklärung für die vorliegenden Diagramme besteht in der Annahme der Formel $\text{CoO} \cdot 2\text{Na}_2\text{O}$ oder Na_4CoO_3 für das Orthokobaltat.

Weiterhin sprechen einige Eigenschaftssprünge beim Vergleich aller Präparate für diese Zusammensetzung des Orthosalzes. Das Präparat 1,66 ist dunkler gefärbt als alle übrigen; vor allem haben die DEBYE-Photogramme einen wesentlich anderen Charakter als die der übrigen Aufnahmen. Sie besitzen trotz gleicher Vorbehandlung der Präparate eine wesentlich intensivere Allgemeinschwärzung und sind bedeutend unschärfer. Der günstige Einfluß von geringen Mengen an freiem Natriumoxyd auf die Rekristallisation der Orthosalzphase ist bisher für fast alle Systeme dieser Art, auch bei vielen von E. ZINTL und W. MORAWIETZ untersuchten Beispielen beobachtet worden.

Wegen des Fehlens der zweiten und stärksten Interferenz des Kobaltoxydes im Röntgendiagramm 1,66 muß im System $\text{Na}_2\text{O}/\text{CoO}$ wenigstens noch eine Doppelverbindung vorliegen, die weniger als 2 Mol Na_2O auf 1 Mol CoO enthält.

Zusammenfassung

1. Es wurde nachgewiesen, daß die zweiwertigen Oxyde von Zink, Kupfer, Nickel und Kobalt im Gegensatz zum Magnesiumoxyd mit Natriumoxyd reagieren. Auf der Na_2O -reichen Seite wurden röntgenographisch folgende „Orthosalze“ festgestellt: Na_4CoO_3 , Na_2NiO_2 , Na_4CuO_3 und Na_6ZnO_4 .

2. Weiterhin ließ sich das Vorhandensein Na_2O -ärmerer Verbindungen nachweisen, deren Zusammensetzung auf Grund des vorliegenden Versuchsmaterials noch nicht endgültig gesichert ist. Additionsverbindungen der Formeln Na_4NiO_3 , Na_4ZnO_3 und die der Phase Na_6ZnO_4 analog zusammengesetzten Verbindungen der anderen Schwermetalloxyde traten unter den gewählten Versuchsbedingungen nicht auf.

3. Aus der Existenz der aufgefundenen Verbindungen im Zusammenhang mit dem Nichtbestehen einer entsprechenden Natriumoxyd-Magnesiumoxyd-doppelverbindung und aus der unterschiedlichen Zusammensetzung der basenreichsten Verbindungen trotz gleicher Ionenladung und nahezu gleicher Raumerfüllung der variierten Ionen wird gefolgert, daß nicht elektrostatische Kräfte an dem Aufbau der Doppelverbindungen wesentlich beteiligt sein müssen.

4. Trotz des Fehlens einer Strukturaufklärung der gefundenen Verbindungen wurde wahrscheinlich gemacht, daß diese den Doppeloxydverbindungen ohne abgrenzbare Anionengruppen (von der Art des Spinelles) entweder angehören oder wenigstens näher stehen als den echten Salzen.

Die Untersuchungen über das Verhalten von Natriumoxyd gegenüber Schwermetalloxyden wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. Zintl (†) und unter dessen stets fördernder Anteilnahme im Jahre 1935 als Teil einer Promotionsarbeit ausgeführt.

Herrn Prof. Dr. C. Wagner danke ich für sehr anregende Diskussionen und besonders für den Hinweis auf die grundsätzlichen Unterschiede von Doppeloxydgittern mit und ohne abgrenzbare Baugruppen.

Dortmund-Eving, Gesellschaft für Kohlentechnik.

(Eingegangen am 30. Juni 1943)

Die Bildungswärme von Beryllium-, Magnesium- und Calciumsulfid

Von H. v. WARTENBERG

Mit 2 Abbildungen im Text

§ 1. Wegen der Unmöglichkeit, Berylliumoxyd mit Schwefeldampf in das Sulfid zu verwandeln, muß BeS eine relativ kleine Bildungswärme besitzen¹⁾. Ihre Bestimmung erschien deshalb wünschenswert. Zum Vergleich mit anderen Sulfiden der Gruppe war ferner die Neubestimmung der Bildungswärme von MgS und CaS zweckmäßig, um die Genauigkeit der vorliegenden, über 60 Jahre alten Messungen beurteilen zu können. Diese sind zwar mehrfach²⁾ Neuberechnungen unterzogen, aber die Grundlage ist schwach, denn die ganze Thermochemie dieser Sulfide beruht schließlich auf 3 bzw. 6 Messungen der Lösungswärmen von SABATIER³⁾.

Berylliumsulfid

§ 2. Das beste Verfahren zur Herstellung von BeS scheint die Synthese aus metallischem Be und S zu sein, trotzdem auch diese unbefriedigend und sehr langwierig ist, indem auch bei 1250°, dicht unter dem Schmelzpunkt des Be, die Reaktion noch sehr träge verläuft.

In einen um etwa 45° geneigt aufgestellten Platindrahtofen wurde ein 15 mm weites, 70 cm langes, unten geschlossenes, mit etwa 6 g Be und 30 g destilliertem S beschicktes Quarzglasrohr gesenkt. Das Be-Metall war freundlichst von der Gold- und Silberscheideanstalt Frankfurt als grobe Flitter zur Verfügung gestellt und wurde in einer Kaffeemühle zu ausgesiebten 0,2–0,5 mm großen Flittern gemahlen. Es enthielt 0,2 % Fe, konnte also als genügend rein betrachtet werden. Der Ofen wurde etwa 2 Stunden bis auf 1350° geheizt, wobei der Schwefel an dem langen herausragenden Rohrteil als Rückflußkühler dauernd zurückfloß und die Luft abspernte. Dann wurde nach dem Herausziehen und Abkühlen des Rohres das Ende abgeschnitten, der leicht zu trennende gesinterte Kuchen grob zerkleinert und noch einmal ebenso mit Schwefel behandelt. Der abgeschnittene Rohrteil wurde immer wieder durch Anschmelzen eines neuen Stückes ergänzt. Auch jetzt enthielten die im Vakuum von Schwefel befreiten Kuchen noch Be-Flitter, die sich aber durch Pulvern und Sieben (0,1 mm) soweit abtrennen ließen, daß das schmutzig gelbe, an der Luft kaum riechende Pulver beim Einwerfen in verdünnte Säure keinen Wasserstoff mehr entwickelte.

¹⁾ H. v. WARTENBERG, Z. anorg. allg. Chem. **251** (1943), 161.

²⁾ Die letzten Berechnungen stammen von K. K. KELLEY [Bull. Bur. of Mines **1937**, 406. Die etwas älteren sind berücksichtigt in der Thermochemistry von BICHOWSKI und ROSSINI (Newyork 1936)].

³⁾ R. SABATIER, Ann. chim. phys. **22** (1881), 86.

Die natürlich nicht sehr genaue Bestimmung des mit HCl nach ROSE-FRESENIUS entwickelten H_2S ergab einen Reingehalt von 98%. In verdünnter heißer H_2SO_4 blieben aber 2,4% unlöslich. Es wurden deshalb von den Einwaagen 2,4% abgezogen und der Rest als reines BeS betrachtet, obgleich der Fe-Gehalt 0,5% betrug. Durch die unvollständige Definiertheit des Präparates dürften infolgedessen die kalorimetrische Bestimmung auf nur 1% genau sein.

§ 3. Für die kalorimetrischen Reaktionen mußten Be und BeS gelöst werden. In allen nichtoxydierenden Säuren löst sich BeS aber nur sehr träge, erst bei etwa 80° kommt man auf genügende Geschwindigkeit, so daß bei dieser Temperatur kalorimetriert wurde, wofür Erfahrungen vorlagen⁴⁾.

Das von zwei Lagen mit Al-Folie beklebten Papier lose umgebene, mit Transformatoröl gefüllte Kalorimetergefäß wurde in einen doppelwandigen, nach außen gut isolierten Behälter gestellt, in dem Benzol am Rückflußkühler siedete; die Heizung erfolgte durch eine darunterliegende elektrische Heizplatte. Das Kalorimeter brauchte etwa 4 Stunden um auf konstante Temperatur zu kommen; es wurde Tag und Nacht geheizt. Den oberen Abschluß gab ein mit den erforderlichen Durchlässen versehener Metalldeckel, der eine mit Zement umgossene Chromnickeldrahtwendel enthielt und elektrisch auch auf 80° erhitzt wurde. Es ließ sich so mit denselben Ganggrößen wie bei Zimmertemperatur (höchstens 0,003°/Minute) kalorimetrieren, wenn man sich mit kleinen Temperaturerhöhungen von etwa 0,5° begnügte. Der Spiralrührer ragte an einem schlecht wärmeleitenden Konstantanrohr durch den Deckel, ebenso der elektrische Heizer aus Manganindraht zum Eichen. Die Reaktion erfolgte in einem mit Gasableitungsrohr versehenen Glasrohr; in dieses wurde die Substanz, die sich in einem unten mit Al-Folie als löslichen Verschuß beklebten Glasröhrchen befand, durch eine Verschußkappe im Deckel geworfen. Das Glasgefäß enthielt 30 cm³ Schwefelsäure 1:4 und wurde vor und nach dem Einwerfen durch eine Schliffkappe geschlossen. Die entwickelten Gase (H_2 bzw. H_2S sowie H_2O) entwichen durch ein Glasrohr, auf das zur Bestimmung der mitgeführten Wassermengen (18 mg entsprechen 10 cal) ein gewogenes CaCl_2 -Rohr gesteckt werden konnte. Durch seitlich eingeleiteten Wasserstoff konnten geringe, am Ende des Ausströmungsrohres kondensierte Wassermengen ausgetrieben werden.

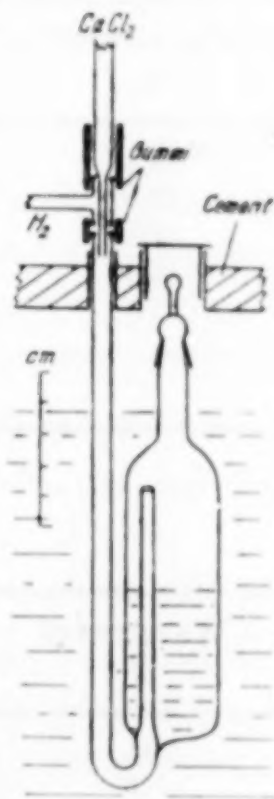


Abb. 1
Reaktionsgefäß
im Kalorimeter

Die zu addierende Korrektur für die Verdampfungswärme war beträchtlich, so daß die Wassermenge genau bestimmt werden mußte. Die geringe Säuremenge erlaubte, die Lösungswärme des H_2S außer acht zu lassen. Bei 80° lösen schon 30 cm³ reines Wasser nur rund 1 Millimol H_2S mit 4,7 cal Lösungswärme. Indem vor dem Versuch die Säure durch Einwerfen von ein wenig BeS mit H_2S gesättigt wurde, ließ sich diese kleine Korrektur überflüssig machen. Schließlich ist die Lösungswärme der Al-

⁴⁾ H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **206** (1932), 65.

Verschlußfolien der Einwurfgefäße (1,0—1,1 mg) abzuziehen. Nach RICHARDS⁵⁾ ist die molare Lösungswärme in HCl 126 kcal. Da bei diesen in bezug auf Al sehr verdünnten Lösungen das Anion keine Rolle spielt, kann man dieselbe Zahl auch für Lösung in H₂SO₄ nehmen und bei jedem Versuch 4 cal abziehen. Der größte Teil dieser Korrektur hebt sich im Endresultat (Differenz der Lösungswärmen von Be und BeS) überdies weg.

Die 30 cm³ Säure reichten für je zwei Versuche, woran sich die Bestimmung des Wasserwertes mit Hilfe eines Silbervoltameters⁶⁾ anschloß. Der Heizer wurde bei der Versuchstemperatur mit Präzisionswiderständen von WOLFF verglichen. Die verschiedenen Wasserwertsbestimmungen differierten nur um wenige Zehntelprozent. Nach jedem Versuch wurde durch kurzes Eintauchen einer von kaltem Wasser durchströmten Kupferkapillare das Kalorimeter wieder abgekühlt, so daß immer auf etwa ein Zehntelgrad genau dasselbe Temperaturintervall mit dem ausprobierten kleinen Gang benutzt werden konnte, ein sehr zu empfehlendes Verfahren.

Die Ergebnisse enthalten die folgenden beiden Tabellen:

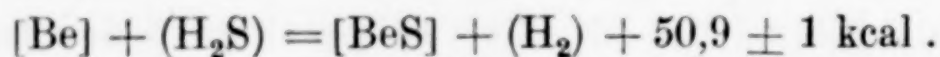
Tabelle 1
Lösungswärme von Berylliummetall

Wasserwert g	Δt °C	H ₂ O mg	H ₂ O cal	cal korr.	Be mg	kcal/Mol
485	0,753	6	4	362	40,0	81,5
485	0,840	6	4	405	44,5	82,0
483	0,687	10	5	331	37,8	79,0
476	0,759	10	5	366	40,6	81,4
476	0,588	7	5	284	30,8	83,1
[Be] + H ₂ SO ₄ = BeSO ₄ + (H ₂) + 81,4 ± 0,2 kcal						

Tabelle 2
Lösungswärme von Berylliumsulfid

Wasserwert g	Δt °C	H ₂ O mg	H ₂ O cal	cal korr.	BeS mg korr.	kcal/Mol
504	0,300	65	36	183	233,4	32,2
504	0,274	59	33	167	226,7	30,3
502	0,288	55	30	170	235,0	29,7
502	0,260	55	30	156	226,0	28,4
515	0,335	61	33	201	256,3	32,2
515	0,259	61	33	164	227,8	29,5
498	0,267	62	34	163	238	28,1
498	0,303	61	33	180	247	30,0
[BeS] + H ₂ SO ₄ = BeSO ₄ + (H ₂ S) + 30,5 ± 0,5 kcal						

Die Differenz beider Reaktionen gibt für 80° C:



⁵⁾ T. W. RICHARDS u. BURGESS, J. Amer. chem. Soc. **32** (1910), 431.

⁶⁾ H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36** (1930), 257.

Zur Reduktion auf 20°C muß wenigstens die Differenz der Molekularwärmen von H_2S und H_2 berücksichtigt werden:

$$\Delta Q = 60 \cdot (4,8 - 8,9) = -246 \text{ cal.}$$

Bei 20° ist also Q um 0,2 kcal größer. Addiert man nun noch die Bildungswärme des (H_2S) aus rhombischem Schwefel [5,0 kcal⁷⁾], so erhält man für die Bildungswärme des Berylliumsulfids:

$$[\text{Be}] + [\text{S}] = [\text{BeS}] + 56,1 \pm 1 \text{ kcal.}$$

Magnesiumsulfid

§ 4. MgS wurden nach TIEDE u. RICHTER⁸⁾ durch Überleiten von trockenem, O_2 -freiem, mit CS_2 -Dampf gesättigtem N_2 über MgSO_4 bei 750° hergestellt.

Etwa 20 g des mit einem kleinen H_2SO_4 -Überschuß eingedampften, feingepulverten MgSO_4 wurde, ehe die Schwefelsäure völlig abgeraucht war, in ein Quarzrohr gefüllt und erst $\frac{1}{2}$ Stunde bei 700° in reinem N_2 , dann 10 Stunden lang bei 750° in dem mit CS_2 -Dampf gesättigten N_2 erhitzt. Bei 800° begann sich Kohlenstoff abzuscheiden. Erst nach so langer Zeit ließ sich im Abgas mit Jodlösung kein SO_2 mehr nachweisen. Die Reaktion scheint in der Weise vor sich zu gehen, daß CS_2 mit thermisch abgespaltenem SO_3 reagiert: $\text{CS}_2 + 3\text{SO}_3 = \text{COS} + 4\text{SO}_2$, was schon bei 100° stattfindet⁹⁾. Die Sulfurierung des zurückbleibenden, äußerst fein verteilten Oxydes erfolgt dann sehr träge. Infolge dieses Mechanismus gelingt die Umwandlung von BeSO_4 nur spurenweise, da BeSO_4 schon unter 500° SO_3 abspaltet, wo dann der Sauerstoff-Schwefelaustausch zu träge verläuft, so daß fast nur BeO übrigbleibt.

Das Produkt, in dem kein SO_4 '' mehr nachzuweisen war, wurde zur Analyse mit H_2SO_4 abgeraucht und nach leichtem Glühen als MgSO_4 gewogen. Ist MgO zugegen, so übersteigt das gefundene Gewicht das berechnete; 1% Überschuß entspricht 2% MgO -Gehalt. Man erhielt jedoch aus 0,2684 bzw. 0,3088 g MgS 0,576 bzw. 0,660 g MgSO_4 gegenüber 0,576 und 0,661 g ber.; das Produkt war also rein. Übrigens würde ein kleiner MgO -Gehalt kalorimetrisch nicht stören, denn die gesuchte Lösungswärme des MgS im HCl beträgt 34 kcal, die des MgO 35,3 kcal¹⁰⁾.

§ 5. Zur Bestimmung der Lösungswärme von Magnesiumsulfid wurde das Pulver in 1—1,5 g schwere Pastillen gepreßt, die dann in 80 cm³

⁷⁾ F. R. BICHOWSKY u. F. D. ROSSINI, Thermochemistry (Newyork 1936), S. 197 geben 5,3, H. ZEUMER u. W. A. ROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 40 (1934), 777 geben 4,8 kcal.

⁸⁾ E. TIEDE u. F. RICHTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 55 (1922), 69.

⁹⁾ E. H. ARMSTRONG, Ber. dtsch. chem. Ges. 2 (1869), 712.

¹⁰⁾ Berechnet aus der Lösungswärme von Mg in 2HCl , $30\text{H}_2\text{O} = 112,8$, der Oxydationswärme von $\text{Mg} = 145,8$ und der Bildungswärme von $\text{H}_2\text{O} = 68,2$ kcal.

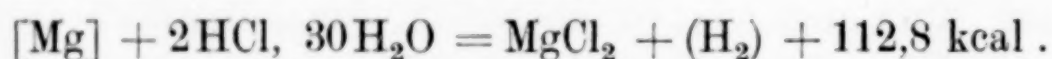
10%iger HCl geworfen wurden, die vorher mit H₂S gesättigt war. In dieser Form war die Lösungsgeschwindigkeit bei Zimmertemperatur gut. Das Lösegefäß war dasselbe wie bei BeS, nur etwa von doppeltem Durchmesser. Der entweichende H₂S wurde in einer Falle mit flüssiger Luft abgefangen. Die Anordnung des elektrisch geeichten Kalorimeters war die übliche. Nach je zwei Lösungsversuchen wurde der Wasserwert bestimmt und dann die Säure gewechselt.

Tabelle 3
Lösungswärme von Magnesiumsulfid

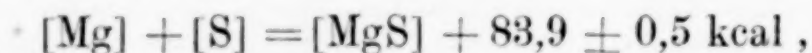
Wasserwert g	Δt °C	cal korr.	MgS g	kcal/Mol
1600	0,549	875	1,485	33,2
1600	0,478	761	1,266	33,9
1660	0,379	613	0,982	35,2
1660	0,414	682	0,109	34,7
1660	0,441	730	1,245	33,1
1640	0,362	590	0,991	33,4
1670	0,382	635	1,032	34,6
1670	0,446	741	1,249	33,5
[MgS] + 2HCl, 30H ₂ O = MgCl ₂ + (H ₂ S) + 33,9 ± 0,2 kcal				

Die gemessenen Wärmemengen wurden um 5 cal vermindert, da bei jedem Versuch rund 1/2 Liter H₂S mit Wasserdampf von 20°, d. h. 8 mg H₂O entwichen, deren Verdampfung 5 cal verbraucht. SABATIER¹⁾ fand für die Lösungswärme in drei Versuchen 38 kcal.

§ 6. Die Lösungswärme von Magnesium in HCl ist häufig bestimmt. Für 2HCl, 8H₂O erhielt man 113,1, für 2HCl, 200H₂O 110,5 kcal; durch lineare Interpolation erhält man:



Die Subtraktion beider Lösungswärmen, vermehrt um die Bildungswärme von H₂S (5,0 kcal), gibt dann für die Bildungswärme von Magnesiumsulfid:



gegenüber dem neu berechneten SABATIER'schen Wert¹¹⁾ von 82,2. In neuerer Zeit ist in einer mir nicht zugänglichen Arbeit¹²⁾ die Bildungswärme durch direkte Synthese von Mg und S in einer mit 30 Atm. N₂ gefüllten Bombe von KAPUSTINSKY zu $84,4 \pm 0,27$ gemessen, was innerhalb der Fehlergrenzen mit dem hier gefundenen Wert übereinstimmt.

¹¹⁾ Die erträgliche Übereinstimmung beruht auf Kompensation durch die ebenfalls unsichere Lösungswärme von Mg(OH)₂.

¹²⁾ A. F. KAPUSTINSKY u. I. A. KORSHUNOW, Acta physicochim. URSS 10 (1939), 250; Chem. Zbl. 1939 II, 2514.

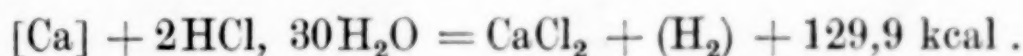
Calciumsulfid

§ 7. CaS ließ sich nach SABATIER sehr leicht durch 1stündiges Glühen von CaCO_3 pro anal. bei 900° in einem Strom von etwa gleichen Mengen H_2S und H_2 gewinnen. Wenn kein Wasser mehr entwich, wurde noch $\frac{1}{4}$ Stunde H_2 durchgeleitet und abgekühlt. Die Wägung der Porzellanschiffchen vor und nach dem Versuch zeigte die quantitative Ausbeute an. Das ziemlich luftbeständige Pulver wurde in Pastillen von etwa 1,5 g gepreßt und die Lösungswärme in mit H_2S gesättigter Salzsäure wie beim MgS bestimmt, unter Korrektur der Wärmemenge für die Wasserverdampfung.

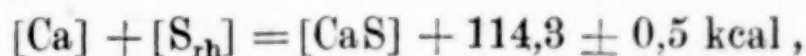
Tabelle 4
Lösungswärme von Calciumsulfid

Wasserwert g	Δt $^\circ\text{C}$	cal korr.	CaS g	cal/Mol
1725	0,290	495	1,732	20,6
1725	0,294	503	1,680	21,5
1685	0,240	399	1,370	21,0
1685	0,270	450	1,606	20,2
1685	0,246	409	1,457	20,3
1720	0,233	397	1,374	20,8
1720	0,224	381	1,356	20,3
1720	0,204	350	1,246	20,3
1720	0,241	410	1,442	20,5
[CaS] + 2HCl, 30H ₂ O = CaCl ₂ + (H ₂ S) + 20,6 ± 0,2 kcal				

§ 8. Die Lösungswärme von reinem destilliertem Calcium ist mehrfach bestimmt für HCl, 120H₂O bis HCl, 8H₂O [vgl. 7), S. 344], so daß für HCl, 30H₂O sicher interpoliert werden kann:



Die Subtraktion beider Lösungswärmen, vermehrt um die Bildungswärme von H_2S (5,0 kcal), gibt dann die Bildungswärme von Calciumsulfid:



gegenüber dem neu berechneten Wert von SABATIER 113,4 kcal.

Bildungswärmen und Ordnungszahl

§ 9. Die neu bestimmten Sulfurierungswärmen sind in genügender Übereinstimmung mit den alten umgerechneten, so daß man auch diese benutzen kann, um sie in eine Darstellung der Bildungswärme als Funktion der Ordnungszahl im periodischen System einzubeziehen, wenigstens für die zweite Gruppe, wie dies mit älteren Daten schon von W. MIELENZ¹³⁾ ge-

¹³⁾ W. MIELENZ, Diss. Berlin 1914. Zur Kenntnis des Berylliums.

schehen ist. Für Chloride und Oxyde hat ROTH¹⁴⁾ die neuesten Daten in gleicher Weise verwandt.

Der Ordnung halber muß man die Wärmetönungen auf einen vergleichbaren Zustand, am besten auf 0° K reduzieren, wenn dies bei Oxyden und Chloriden auch nur wenig ausmacht. Man muß dazu berücksichtigen 1. die Abkühlung von O₂ auf seinen Siedepunkt; vereinfacht kann mit konstantem C_p gerechnet werden, also $C_p \cdot \Delta t$; 2. die Verdampfungswärme, 3. die Schmelzwärme, 4. die Differenz der Enthalpien $I - I_0$ vom Gefrierpunkt bis auf 0° K bzw. bei den festen Verbindungen von 290° auf 0° K. Die Durchrechnung von 4. ist nur für ZnO und ZnS möglich, da nur für diese und ihre Komponenten der Zusammenhang von $I - I_0$ und T bekannt ist¹⁵⁾. Bei ihnen zeigt aber die Rechnung, daß die Größe nur wenige 100 cal ausmacht, was in die Fehlergrenzen fällt, so daß 4. vernachlässigt werden kann. Die anderen Größen sind in kcal:

	für $\frac{1}{2}\text{O}_2$	für Cl_2
1. $\frac{1}{2} \cdot 6,9 \cdot 200 = 0,7$ kcal;		$8,3 \cdot 60 = 0,5$ kcal
2. und 3.	0,9 „	6,0 „

Die Bildungswärmen der Oxyde und Chloride sind also um 1,6 und 6,5 kcal zu vermehren.

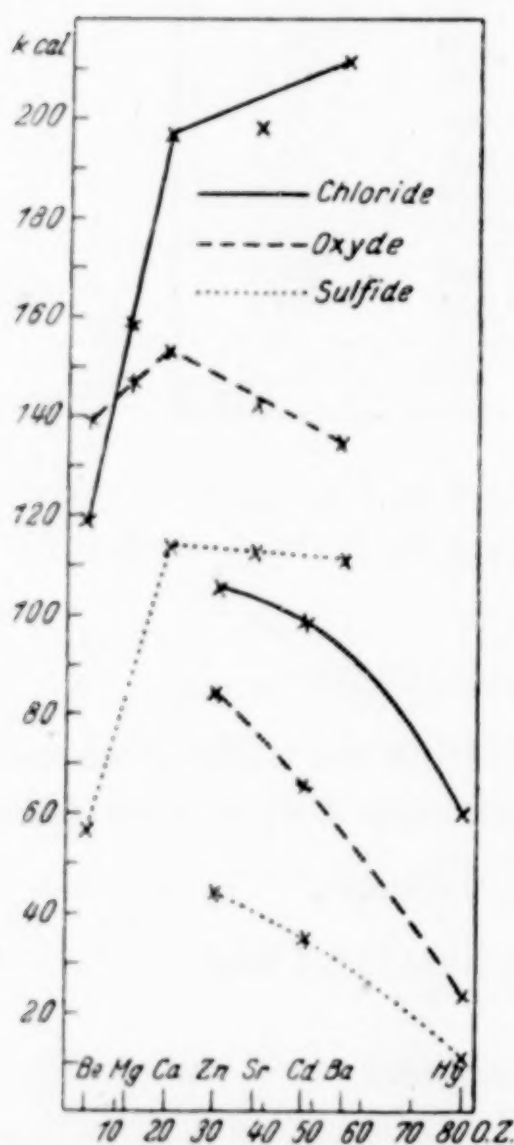


Abb. 2. Bildungswärme und Ordnungszahl

Die Bildungswärmen der Chloride sind der erwähnten Arbeit von ROTH entnommen, die der Oxyde einer neueren Tabelle desselben Autors¹⁶⁾ von „besten Werten“. Die benutzten Zahlen gibt Tabelle 5 wieder; den Zusammenhang zwischen Ordnungszahl und Bildungswärmen zeigt Abb. 2.

Tabelle 5
Bildungswärmen (kcal bei 0° K)

	Oxyde	Chloride	Sulfide
Be	139,2	119,1	56,1
Mg	147,4	159,7	84,2
Ca	153,7	197,2	114
Sr	142,8	198,4	113
Ba	135,0	211,8	111
Zn	84,6	105,5	44
Cd	65,6	99,1	34,6
Hg	23,1	59,9	11,0

Die Bildungswärmen der Sulfide fügen sich also gut in das Bild ein. Auch bei ihnen findet sich ein scharfer Knick bei Ca sowie eine Konvergenz der Kurven für die Nebengruppe entweder auf das Anfangsglied

¹⁴⁾ W. A. ROTH u. G. BECKER, Z. physik. Chem., Abt. A 159 (1932), 1.

¹⁵⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN-ROTH (Berlin 1931), II. Erg.-Bd., II. Teil, S. 1233.

¹⁶⁾ W. A. ROTH, Tables annuelles de constantes (Paris 1937), 10, 12, 37.

der Hauptgruppe oder einen gemeinsamen Wert für die Ordnungszahl Null. Dieselbe Tendenz zeigt sich meines Erachtens übrigens auch ganz ausgesprochen bei den Abbildungen von ROTH und BECKER für die zweite bis sechste Gruppe, wo sich glatte Kurven durch die Punkte der Nebengruppen zum Anfangspunkt der Hauptgruppe legen lassen, während die von ROTH und BECKER vorgezogene Einmündung in das zweite Glied zu gezwungen erscheinenden, geschlängelten Kurven führt. Schon MIELENZ ließ die Kurven der Haupt- und Nebengruppen auf einen Punkt der Nullachse konvergieren. Bei der ersten Gruppe ist allerdings eine solche Konvergenz nicht so ausgeprägt, und es ist überhaupt fraglich, ob ihr eine tiefere physikalische Bedeutung beizumessen ist, da die schließlich als Bildungswärme zum Vorschein kommenden Energieumsätze auf einer ganzen Reihe von Elementarvorgängen beruhen. Der Hauptwert solcher Kurven besteht in der schon von ROTH betonten Möglichkeit, Falschwerte zu erkennen. So sind bei unseren Beispielen die Zahlen für SrO und SrCl_2 offensichtlich unrichtig.

Zusammenfassung

Durch vergleichende Messung der Lösungswärmen von Metallen und ihrer Sulfide wurden die Bildungswärmen bestimmt von BeS zu $56,1 \pm 1$ kcal, von MgS zu $83,9 \pm 0,5$ kcal und von CaS zu $114,3 \pm 0,5$ kcal. Diese Bildungswärmen der Sulfide der zweiten Gruppe werden im Zusammenhang mit der Ordnungszahl der Metalle diskutiert.

Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 12. Juli 1943.

Über Wolframoxyde

VON OSKAR GLEMSER UND HUBERT SAUER*)

Mit 7 Abbildungen im Text

Von den zahlreichen Oxyden des Wolframs, die in der Literatur beschrieben sind, liegen nur für WO_2 und WO_3 röntgenographische Strukturbestimmungen vor: WO_2 kristallisiert tetragonal im Rutiltyp¹⁾, WO_3 triklin, pseudomonoklin²⁾. In älteren Arbeiten findet man Angaben über W_2O_3 , W_4O_3 , W_3O_{11} , W_5O_8 , W_5O_9 ³⁾, doch scheint ihr Vorhandensein zweifelhaft, womöglich ist die Zusammensetzung als Bruttoformel eines Oxydgemisches zu werten. Außerdem wird das Oxyd der Zusammensetzung WO vermerkt⁴⁾, es soll in der Adsorptionsschicht des Sauerstoffes auf Wolfram auftreten.

Durch Reduktion von WO_3 oder durch Synthese aus WO_3 und WO_2 konnte neuerdings festgestellt werden, daß zwischen WO_2 und WO_3 ein weiteres Oxyd beständig sein muß. Reduziert man mit Wasserstoff oder Wasserstoff-Wasserdampfgemischen, dann stellen sich Gleichgewichte ein, die durch CHAUDRON⁵⁾, WÖHLER und Mitarbeiter⁶⁾, VAN LIEMPT⁷⁾ und REINDERS und VERVLOET⁸⁾ bestimmt wurden; die erhaltenen Oxyde wurden nach der Analyse und Farbe charakterisiert, doch fand eine röntgenographische Untersuchung der Präparate nicht statt. Während WÖHLER und Mitarbeiter das zwischen WO_2 und WO_3 liegende Oxyd als W_2O_5 formulierten, hielt VAN LIEMPT die Zusammensetzung W_4O_{11} für richtig. Seine Anschauung wurde durch einen Versuch von TARJAN⁹⁾ gestützt, dem es

*) D 88.

¹⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Skr. Akad. Oslo 1926, 17; Trans. Faraday Soc. 25 (1929), 259.

²⁾ H. BRÄKKEN, Z. Kristallogr., Mineral., Petrogr., Abt. A 78 (1931), 487.

³⁾ J. BERZELIUS, Lehrbuch d. Chemie II, S. 358. 5. Aufl. Leipzig 1856. — E. D. DESI, J. Amer. chem. Soc. 19 (1897), 219. — E. T. ALLEN u. V. H. GOTTSCHALK, Amer. chem. J. 27 (1902), 328.

⁴⁾ I. LANGMUIR, Physik. Z. 15 (1914), 520. — K. H. KINGDON, Physic. Rev. 24 (1924), 510. — I. S. DONAL, Physic. Rev. 36 (1930), 1172.

⁵⁾ A. CHAUDRON, C. R. Séances Soc. Biol. Filiales Associées 170 (1920), 1056.

⁶⁾ L. WÖHLER u. W. PRAGER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 23 (1917), 199. — L. WÖHLER u. O. BALZ, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 27 (1921), 415. — L. WÖHLER u. R. GÜNTHER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 29 (1923), 284. — L. WÖHLER, Z. SHIBITA u. R. KUNST, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 38 (1932), 809.

⁷⁾ I. A. M. VAN LIEMPT, Z. anorg. allg. Chem. 120 (1922), 267; 126 (1923), 183; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 50 (1931), 343.

⁸⁾ W. REINDERS u. A. W. VERVLOET, Recueil. Trav. chim. Pays-Bas 42 (1923), 625.

⁹⁾ E. TARJAN, Naturwiss. 19 (1931), 166.

gelang, ein einheitliches Produkt durch Synthese aus WO_2 und WO_3 darzustellen, das er nach $3\text{WO}_3 + \text{WO}_2 \longrightarrow \text{W}_4\text{O}_{11}$ formulierte. In der Veröffentlichung wird ohne weitere Angaben mitgeteilt, daß dieses W_4O_{11} triklin kristallisiere. In neuester Zeit haben EBERT und FLASCH¹⁰⁾ durch Reduktion von WO_3 mit einem Gemisch von Wasserstoff-Wasserdampf ein Oxyd der Zusammensetzung W_4O_{11} , durch Reduktion von WO_3 mit aktivem Wasserstoff wasserhaltige Verbindungen isoliert, denen sie die Formel $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ und $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ gaben. Auf die Existenz dieser Verbindungen werden wir im II. Teil näher eingehen. Von den Verfassern wurde anfänglich ein weiteres Oxyd W_8O_{23} erwähnt, sein Vorhandensein ist aber später von ihnen verneint worden.

In den im I. Teil der vorliegenden Mitteilung beschriebenen Versuchen werden durch Synthese aus Wolfram und WO_3 alle beständigen Oxyde dargestellt und ihre Phasenbreite sowie ihre Eigenschaften studiert. Dazu werden röntgenographische Untersuchungen, Messungen des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Dichte zur Deutung herangezogen. Der II. Teil behandelt die Produkte, die man durch Reduktion mit H_2 bzw. $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen erhält; es wird versucht, die hier vorhandenen Unstimmigkeiten zu klären.

I. Synthetisch dargestellte Oxyde

Darstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial verwendeten wir:

Wolfram: aus Wolframsäure puriss. Merck durch 8stündige Reduktion mit hochgereinigtem Wasserstoff¹¹⁾ bei 800°C gewonnen.

WO_3 : aus Wolframsäure puriss. Merck durch 8stündiges Erhitzen auf 800°C gewonnen.

Im Bereich von $\text{WO}_{0,10}$ bis $\text{WO}_{2,98}$ wurden aus den Ausgangsmaterialien durch Einwaage Gemische entsprechender Zusammensetzung hergestellt, danach innig miteinander vermischt, unter 400 Atm. zu Pastillen gepreßt und 6 Stunden bei 800° in Argonatmosphäre¹²⁾ erhitzt. Dann wurden die Präparate gepulvert, in Quarzröhren unter Argon eingeschmolzen und 24 Stunden bei 800°C nachgetempert. Zur Kontrolle wurden von einigen Präparaten nach der Temperung Analysen gemacht, indem sie zu WO_3 oxydiert wurden. Innerhalb der Fehlergrenze wurden keine Abweichungen von der Einwaage beobachtet.

Tabelle 1 gibt einen Teil der hergestellten Präparate mit der Bruttoformel nach der Einwaage wieder, eine Spalte verzeichnet die Farbe, eine andere das Ergebnis der Röntgenaufnahme, in der letzten Spalte sind die zu den Präparaten gehörigen spezifischen Widerstände in $\Omega\cdot\text{cm}$ angeführt, auf die weiter unten noch näher eingegangen wird.

¹⁰⁾ F. EBERT u. H. FLASCH, Z. anorg. allg. Chem. **217** (1934), 95; **226** (1936), 65.

¹¹⁾ F. R. MEYER u. G. RONGE, Angew. Chem. **52** (1939), 637.

¹²⁾ Für die kostenlose Überlassung des benutzten Argons danken wir der Ges. f. Lindes Eismaschinen in Höllriegelskreuth b. München bestens.

Tabelle I
Zusammensetzung und Eigenschaften von Wolframoxiden

Bruttoformel	Farbe	Röntgenbefund	ρ in $\Omega \cdot \text{cm}$
$\text{WO}_{0,10}$	grau	W, WO_2	—
$\text{WO}_{0,40}$	„	W, WO_2	—
$\text{WO}_{0,80}$	„	W, WO_2	—
$\text{WO}_{1,00}$	graubraun	W, WO_2	—
$\text{WO}_{1,48}$	braungrau	W, WO_2	—
$\text{WO}_{2,00}$	braun	WO_2 , δ -Phase	—
$\text{WO}_{2,03}$	„	WO_2 , δ -Phase	1,112
$\text{WO}_{2,05}$	„	WO_2 , γ -Phase	0,808
$\text{WO}_{2,22}$	braunviolett	WO_2 , γ -Phase	0,885
$\text{WO}_{2,50}$	rotviolett	WO_2 , γ -Phase	0,262
$\text{WO}_{2,60}$	„	WO_2 , γ -Phase	0,530
$\text{WO}_{2,65}$	„	γ -Phase (W_4O_{11})	0,336
$\text{WO}_{2,76}$	„	γ -Phase (W_4O_{11})	0,114
$\text{WO}_{2,78}$	„	β -Phase, γ -Phase	0,504
$\text{WO}_{2,85}$	rotviolett mit blauem Stich	β -Phase, γ -Phase	3,78
$\text{WO}_{2,88}$	desgl.	β -Phase	—
$\text{WO}_{2,92}$	blauviolett	β -Phase	526,3
$\text{WO}_{2,95}$	blau	α -Phase (WO_3)	1129,4
$\text{WO}_{2,98}$	„	α -Phase (WO_3)	—

Röntgenographische Untersuchungen

Für die Röntgenaufnahmen benutzten wir Kupfer K_α -Strahlung, die β -Strahlen wurden durch ein Nickelfilter absorbiert. Alle Oxyde wurden in Acetylzelluloseröhrchen nach R. FRICKE¹³⁾ abgefüllt; ihr Durchmesser betrug 0,8 mm. Bei einem Kammerradius von 28,75 mm wurde bei 45 kV und 20 mA im Durchschnitt 60 Minuten belichtet, wenn eine Lochblende von 1 mm verwendet wurde. In Abb. 1 haben wir die DEBYE-SCHERRER-Diagramme der Oxyde gezeichnet.

Die Interferenzen des WO_3 sind von $\text{WO}_{3,00}$ bis $\text{WO}_{2,95}$ vorhanden. Es machen sich allerdings mit abnehmendem Sauerstoffgehalt geringfügige Änderungen bemerkbar, indem einige Linien etwas verschwommen sind und bei anderen Intensitätsänderungen auftreten. Diese Phase soll als α -Phase bezeichnet werden. Von der Zusammensetzung $\text{WO}_{2,92}$ ab bemerkt man stärkere Veränderungen im Röntgenbild des WO_3 , neue Linien treten auf, andere verschwinden, doch ist eine gewisse Ähnlichkeit zum WO_3 -Gitter unverkennbar. Wir wollen diese Phase vorläufig als selbständig gegen die α -Phase abheben und sie β -Phase nennen. Beim Präparat $\text{WO}_{2,85}$ treten neue Linien auf, die zu dem als γ -Phase bezeichneten neuen Gitter gehören, das zwischen $\text{WO}_{2,76}$ und $\text{WO}_{2,65}$ beständig ist. Als weitere Oxydphase, δ -Phase, von sehr schmalem Homogenitätsbereich erweist sich das Rutilgitter des WO_2 , das von $\text{WO}_{2,03}$ bis $\text{WO}_{2,00}$ auftritt. Die folgen-

¹³⁾ R. FRICKE, O. LOHRMANN u. W. WOLF, Z. physik. Chem., Abt. B **37** (1937), 60.
— R. FRICKE, O. LOHRMANN u. W. SCHRÖDER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47** (1941), 374.

den Oxydpräparate mit sinkendem Gehalt an Sauerstoff bis $\text{WO}_{0,10}$ sind durchweg Gemische von WO_2 mit metallischem Wolfram.

Um eventuell stattgefundenene Aufnahme von Sauerstoff im Gitter des metallischen Wolframs nachzuweisen, wurde den Präparaten $\text{WO}_{0,10}$ bis $\text{WO}_{1,00}$ Natriumchlorid als Eichsubstanz zugemischt und die Röntgeninterferenzen mit einem Komparator vermessen. Wir fanden für die Gitterkonstante des Wolframs $a = 3,159 \text{ \AA}$, was bestens mit dem Literaturwert $a = 3,1586 \text{ \AA}$ ¹⁴⁾ übereinstimmt. Innerhalb der Fehlergrenze lag eine Verschiebung der Wolframlinien nicht vor.

Spezifischer Widerstand

Da WO_3 ein schlechter Leiter des elektrischen Stromes ist, die niederen Wolframoxyde dagegen eine sehr gute Leitfähigkeit besitzen¹⁵⁾, haben wir versucht, durch systematische Messung des spezifischen Widerstandes eines Teiles der Präparate im System Wolfram-Sauerstoff einen zusätzlichen Hinweis auf Phasengrenzen zu erhalten. Da es hier vornehmlich auf die Messung der Änderung des spezifischen Widerstandes ankam, haben wir davon abgesehen, die pulverförmig vorliegenden Präparate zu Pastillen zu pressen, sondern sie in einen kleinen Apparat (vgl. Abb. 2) gebracht.

Ein kalibriertes Glasrohr von 12 mm Durchmesser und 50 mm Länge wird durch 2 Pertinaxplatten verschlossen. In der Mitte jeder Pertinaxplatte ist ein Gewinde eingelassen, durch das von oben und unten eine Messingspindel eingedreht wird. An jeder Spindel ist unten ein niederer, massiver Messingzylinder angebracht, der genau in das Glasrohr eingepaßt ist; die Spindeln dienen gleichzeitig als Stromzuführung. Zur Messung

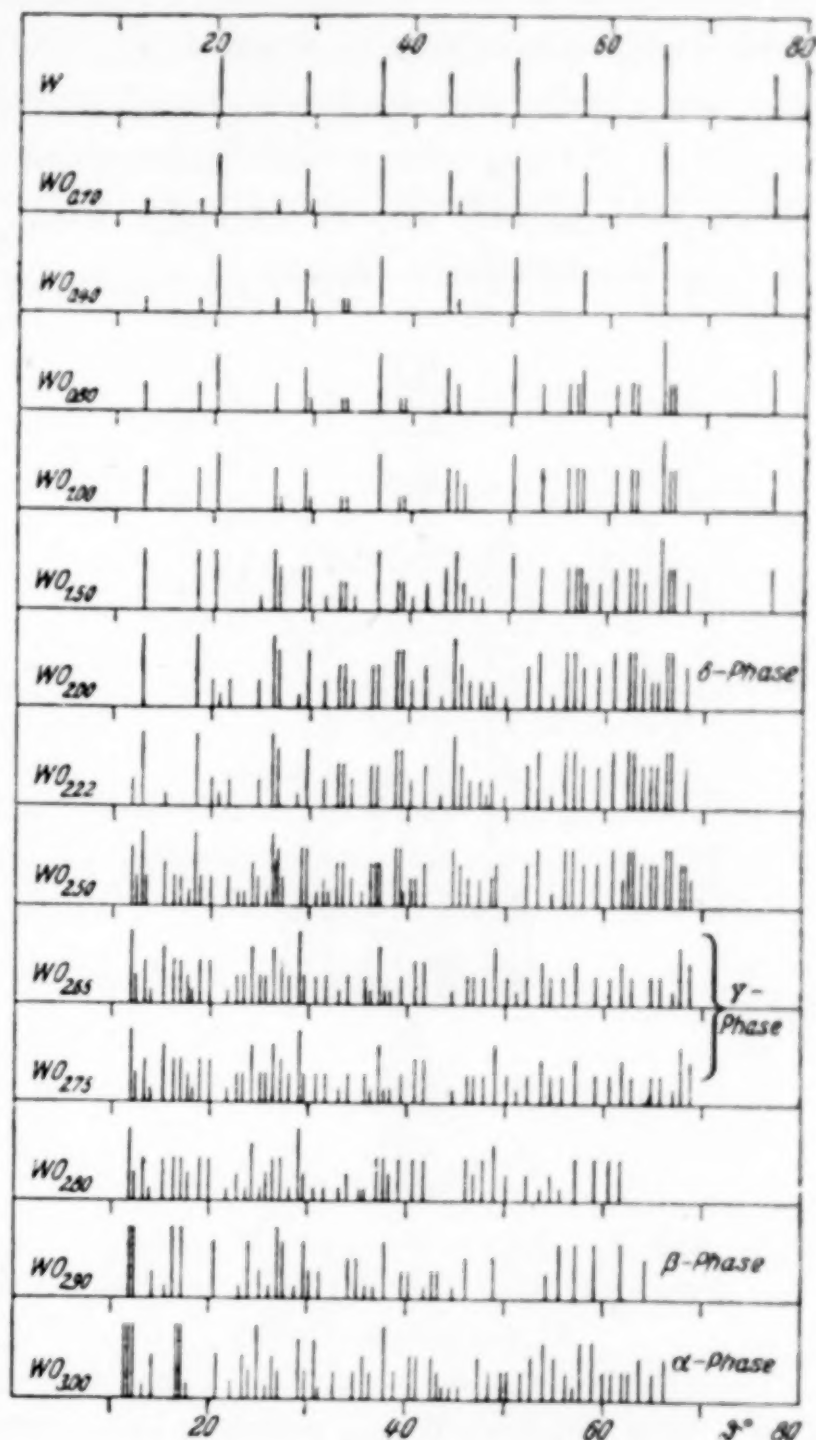


Abb. 1

DEBYE-SCHERRER-Diagramme d. Präparate

¹⁴⁾ M. STRAUMANIS u. A. JEVINS, Die Präzisionsbestimmung von Gitterkonstanten nach der asymmetrischen Methode. Berlin, J. Springer, 1940.

¹⁵⁾ E. FRIEDRICH u. L. SITTIG, Z. anorg. allg. Chem. 145 (1925), 127.

wird das Pulver in das Glasrohr gefüllt und mit Hilfe der Spindeln fest zusammengepreßt. Dies erfolgte so lange, bis keine Änderung des Widerstandes mehr eintrat. Die Messung erfolgte mit Hilfe der WHEATSTONE'schen Brückenschaltung.

Die letzte Spalte in Tabelle 1 enthält die gemessenen Werte des spezifischen Widerstandes. Von $\text{WO}_{2,00}$ bis $\text{WO}_{2,76}$ nimmt der spezifische Widerstand ab. Abb. 3 zeigt die graphische Auswertung. Die Werte weisen eine gewisse Streuung auf, was auf den undefinierten Charakter der gepreßten Pulver zurückzuführen ist. Von $\text{WO}_{2,76}$ steigt der Widerstand stetig und schnell an, er erreicht über $\text{WO}_{2,90}$ beträchtliche Werte.

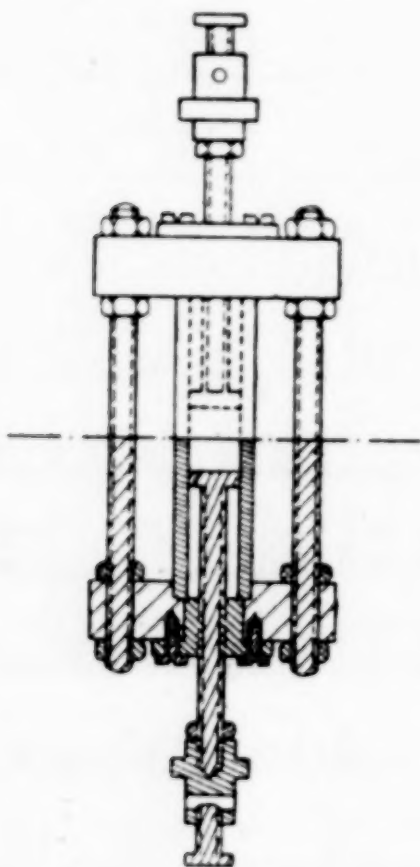


Abb. 2. Apparat zur Messung des spezifischen Widerstandes $\frac{1}{2}$ natürliche Größe

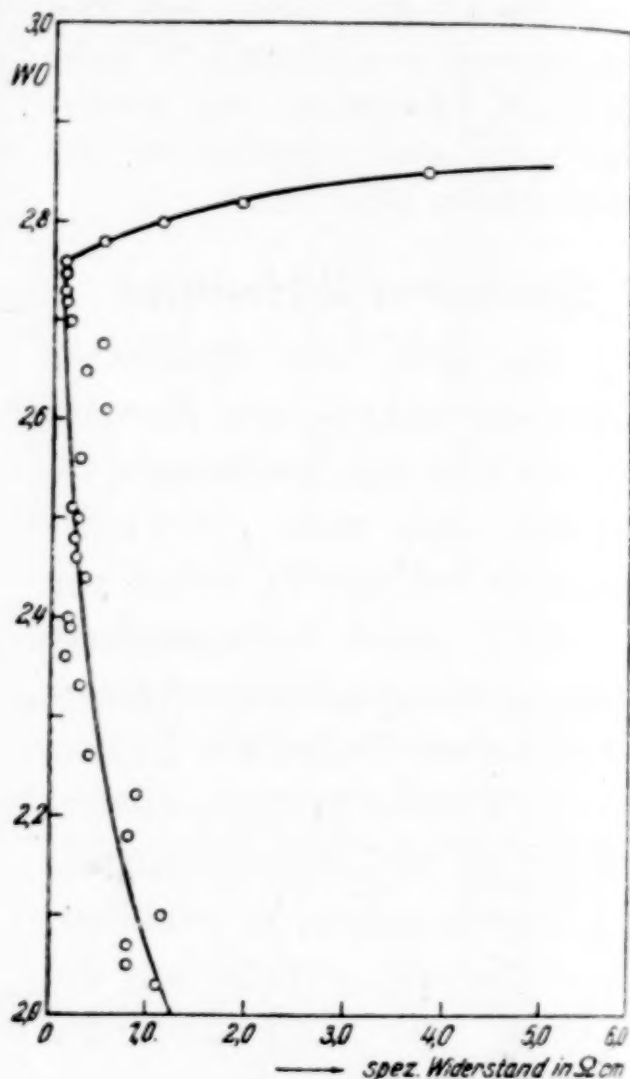


Abb. 3. Spezifische Widerstände von Wolframoxiden

Vom Präparat $\text{WO}_{2,75}$ gelang es uns, einen gesinterten Stab von großer Festigkeit zu erzeugen. Er hat einen spezifischen Widerstand von $\rho = 0,109 \Omega \cdot \text{cm}$, während das gleiche Oxyd als Pulver einen solchen von $\rho = 0,120 \Omega \cdot \text{cm}$ besaß. Bemerkenswerterweise haben die gut leitenden Wolframbronzen Na_xWO_3 ($x > 1$) einen spezifischen Widerstand der gleichen Größenordnung, z. B. $\text{Na}_{0,78}\text{WO}_3$ $\rho = 0,123 \Omega \cdot \text{cm}$ ¹⁶⁾.

Die aus dem Röntgenbild ermittelte obere Grenze der γ -Phase bei der Zusammensetzung $\text{WO}_{2,76}$ wird durch Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes bestätigt; ab $\text{WO}_{2,76}$ tritt eine starke Änderung des spezifischen Widerstandes ein, an der oberen Grenze der β -Grenze strebt er rasch hohen Werten zu.

¹⁶⁾ G. HÄGG, Z. physik. Chem., Abt. B 29 (1935), 192.

Dichten

Die Dichten der Wolframoxyde wurden pyknometrisch bestimmt und nach der Vorschrift von BILTZ und BIRK¹⁷⁾ gearbeitet. Mit Vorteil bedienten wir uns der Angaben von MENZEL und SLIWINSKI¹⁸⁾ über den zweckmäßigen Bau eines Pyknometers. Die Messungen erfolgten bei 25,0° C unter Verwendung eines Ultrathermostaten nach HÖPPLER. Als Sperrflüssigkeit diente Nitrobenzol, das im Vakuum destilliert worden war.

Tabelle 2
Dichte und Molvolumen von Wolframoxyden

Formel	d_4^{25}	$d_{\text{Röntg.}}$	MV _{Pykn.}	MV _{Röntg.}	MV (additiv)
WO _{2,00}	11,05	10,92	19,5 ₅	19,7 ₈	23,0
WO _{2,03}	10,80 ₆		20,0 ₃		
WO _{2,50}	8,53 ₂		26,2 ₅		
WO _{2,60}	8,16 ₇		27,6 ₂		
WO _{2,65}	8,09 ₉		27,9 ₅		
WO _{2,70}	7,98 ₉		28,4 ₄		
WO _{2,75}	7,72 ₄		29,5 ₂		
WO _{2,82}	7,94 ₆		28,8 ₄		
WO _{2,88}	7,74 ₃		29,7 ₂		
WO _{2,95}	7,63 ₁		30,1 ₈		
WO _{3,00}	7,27 ₉	7,36 ₅	31,8 ₇	31,5 ₀	33,0

In Tabelle 2 haben wir die gemessenen Dichten von WO_{2,00} bis WO_{3,00} aufgenommen. Zum Vergleich sind röntgenographisch ermittelte Dichten beigelegt, die Über-

einstimmung ist befriedigend. Außerdem enthält die Tabelle 2 die aus den Dichten errechneten Molvolumina und die Molvolumina additiv aus den Inkrementen nach BILTZ¹⁹⁾ berechnet. Das Inkrement des Wolframions W⁶⁺ wurde nach BILTZ zu 0 cm³, das des W⁴⁺ zu 1 cm³ und das des

Sauerstoffes zu 11 cm³ angenommen. Unter Benutzung dieser Werte erhält man die Abb. 4. Die experimentell bestimmten Molvolumina liegen zu-

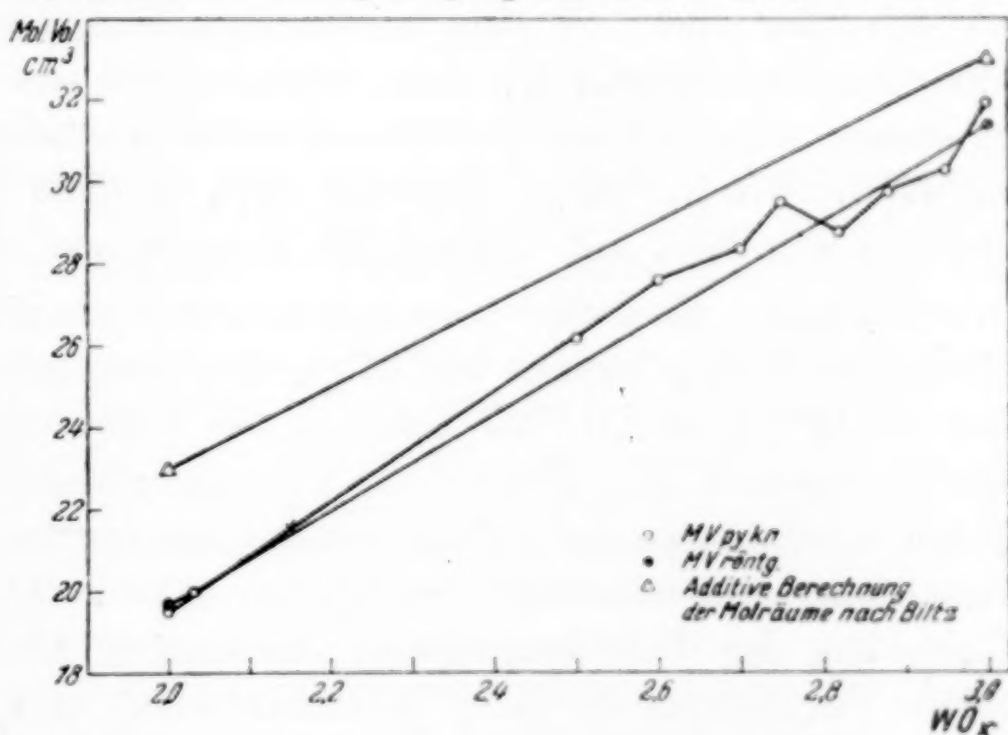


Abb. 4. Molvolumina von Wolframoxyden

¹⁷⁾ W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 13.

¹⁸⁾ H. MENZEL u. S. SLIWINSKI, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 376.

¹⁹⁾ W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, S. 239. L. Voss, Leipzig 1934.

abgeleiteten, doch immer tiefer als die nach BILTZ berechneten. Sie bleiben also etwa zwischen den Volumina, wie man sie aus raum-chemischen Vorstellungen ableiten kann, und denen, die ideale Gitter vorschreiben. Auffällig ist, daß beim Auftreten der γ -Phase das Molvolumen ansteigt, d. h. die neue Phase entsteht unter Volumaufweitung.

Übersicht über die Phasen

α -Phase: WO_3 kristallisiert in einem deformierten ReO_3 -Typ mit $a = 7,2_8 \text{ \AA}$; $b = 7,4_8 \text{ \AA}$; $c = 3,8_2 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, wenn man die a - und b -Kanten halbiert. In der Elementarzelle²⁾ befinden sich 4WO_3 . Bei Sauerstoffentzug bleibt das Gitter unter kleinen Änderungen bis $\text{WO}_{2,95}$ erhalten, der geringste Unterschuß an Sauerstoff ist in einer deutlichen Änderung der Farbe bemerkbar: $\text{WO}_{2,98}$ ist bereits blau gefärbt. Wir nehmen an, daß im WO_3 -Gitter Leerstellen durch Sauerstoffentzug entstehen, daß aber, wie die Linienveränderung der Röntgenaufnahmen ausweist, dieser Entzug auf das Gitter nicht ohne Einfluß bleibt.

β -Phase: Die Veränderungen im Gitter des WO_3 sind nun infolge des dauernd verminderten Sauerstoffgehaltes so groß geworden, daß wir von $\text{WO}_{2,92}$ bis $\text{WO}_{2,88}$ eine neue Phase annehmen; möglicherweise handelt es sich aber auch um eine kontinuierliche Änderung der α -Phase. Die Struktur der β -Phase ist nicht bekannt und aus DEBYE-SCHERRER-Diagrammen auch nicht zu entnehmen, da sie anscheinend niedrigere Symmetrie aufweist. Wie in Teil II dargelegt wird, ist diese Phase auch bei der Reduktion von WO_3 mit Wasserstoff-Wasserdampf zu erhalten.

γ -Phase: Nach einem Zweiphasengebiet der β -Phase und γ -Phase von $\text{WO}_{2,85}$ bis $\text{WO}_{2,78}$ beginnt bei $\text{WO}_{2,76}$ das Homogenitätsgebiet der γ -Phase, das bis $\text{WO}_{2,65}$ reicht. Wie man aus der Kurve der Molvolumina (Abb. 4) ersieht, entsteht die γ -Phase unter Volumaufweitung. Die Linienlage unserer Röntgenaufnahmen der γ -Phase stimmt mit der des W_4O_{11} -Oxydes überein, das EBERT und FLASCH¹⁰⁾ beschrieben haben. Wir können aber die von ihnen aus den Pulveraufnahmen errechneten Abmessungen eines monoklinen Parallelepipeds (keine Elementarzelle!) nicht bestätigen. Es ergibt sich danach die röntgenographisch ermittelte Dichte zu $d_R = 6,9_5$, während wir pyknometrisch $7,72_4$ für $\text{WO}_{2,75} = \text{W}_4\text{O}_{11}$ fanden. (EBERT und FLASCH haben keine Dichtebestimmung durchgeführt!) Eine Auswertung der Pulveraufnahmen gelang nicht, da die Filme sehr linienreich sind, die γ -Phase wird also niedrigere Symmetrie haben. Die in der Literatur beschriebenen violetten Oxyde, die teils als W_4O_{11} , teils als W_2O_5 formuliert werden, sind wie im Teil II dargelegt werden wird, mit der γ -Phase identisch. Obwohl auch über die Struktur der γ -Phase noch nichts Näheres auszusagen ist,

Sie schlagen wir doch vor, der γ -Phase vorläufig die Formel W_4O_{11} zu erteilen, da $W_4O_{11} = WO_{2,75}$ innerhalb ihres Existenzbereiches liegt.

δ -Phase: Nachdem bei $WO_{2,63}$ erstmalig die Linien des WO_2 neben der γ -Phase auftreten, besteht ein Zweiphasengebiet der γ -Phase und δ -Phase bis $WO_{2,05}$, während von $WO_{2,03}$ bis $WO_{2,00}$ das Gitter des WO_2 vorherrscht.

In Tabelle 3 sind die Phasenverhältnisse bei den Wolframoxiden nochmals zusammengefaßt.

Tabelle 3
Übersicht über die Phasenverhältnisse

$WO_{3,00}$ bis $WO_{2,95}$	α -Phase
$WO_{2,92}$ bis $WO_{2,88}$	β -Phase
	Zweiphasengebiet
$WO_{2,76}$ bis $WO_{2,65}$	γ -Phase
	Zweiphasengebiet
$WO_{2,03}$ bis $WO_{2,00}$	δ -Phase

II. Durch Reduktion erhaltene Präparate

Darstellung der Präparate

Als Ausgangsmaterial für die Reduktionsversuche verwendeten wir: WO_3 I aus Wolframsäure puriss. Merck durch 8stündiges Erhitzen auf $800^\circ C$ gewonnen; WO_3 II durch 8stündiges Erhitzen auf $800^\circ C$ aus einer Wolframsäure dargestellt, die aus einer Lösung von Natriumwolframat („Kahlbaum“) mit Salzsäure gefällt, 10mal dekantiert, abfiltriert und dann bei $60^\circ C$ getrocknet wurde. Die beiden Wolframsäuren sind ebenfalls zur Reduktion herangezogen worden, weil bei ihnen eine leichtere Reduktion erwartet wurde, was sich auch bestätigt hat. Die Zusammensetzung der Wolframsäuren wurde durch Glühverlust bestimmt: H_2WO_4 I : $WO_3 \cdot 1,02 H_2O$; H_2WO_4 II : $WO_3 \cdot 1,09 H_2O$.

Die Reduktion wurde mit Elektrolytwasserstoff durchgeführt. Er wurde durch gesättigte Kaliumpermanganatlösung, durch konzentrierte Schwefelsäure, dann durch ein Rohr mit Aktivkohle und danach zur Befreiung von Sauerstoff über einen Kupferkatalysator geleitet¹¹⁾ und anschließend mit Blaugel getrocknet. Zur Beladung mit Wasserdampf einer bestimmten Tension gelangte er in einen mit Wasser gefüllten Kolben, der mittels eines Ultrathermostaten nach HÖPLER auf der gewünschten Temperatur gehalten wurde. Zur besseren Gasverteilung war das Einleitungsrohr mit einer Fritte versehen. Das Wasserstoff-Wasserdampfgemisch strömte sodann über das zu reduzierende Präparat, das sich in einem Schiffchen in der Mitte eines Röhrenofens befand. Um eine Kondensation des Wasserdampfes zwischen Wasserkolben und elektrischem Ofen zu verhindern, wurde das Verbindungsstück zwischen beiden mit einer Heizwicklung versehen; die Temperatur wurde so eingestellt, daß sie über der Wasserbadtemperatur lag. Hinter dem Kolben mit Wasser war ein Dreiweghahn angebracht, durch den nach Beendigung des Versuches sauerstofffreier Stickstoff über das Präparat geleitet wurde.

Von allen Oxyden wurde durch Oxydation zu WO_3 im trockenen Luftstrom bei $800^\circ C$ die Zusammensetzung ermittelt; waren die Präparate wasserhaltig, so wurde das entweichende Wasser in Chlorcalciumröhrchen aufgefangen und durch Wägung bestimmt (Halbmikro-Verbrennungsapparatur).

Von WO_3 I und von WO_3 II erhielten wie übereinstimmende Röntgenbilder, ebenso von H_2WO_4 I und H_2WO_4 II. Die beiden Wolframsäuren lieferten aber bei der Reduktion unter gleichen Bedingungen blau gefärbte

Produkte, die ein verschiedenes Röntgenbild besaßen. Unter veränderten Reduktionsbedingungen, bei denen aus den Wolframsäuren braun gefärbtes WO_2 entstand, zeigten die Interferenzen wiederum vollkommene Übereinstimmung. Die beiden verschiedenen Röntgendiagramme bei den blauen Oxyden aus den Ausgangsstoffen $\text{H}_2\text{WO}_4\text{I}$ und $\text{H}_2\text{WO}_4\text{II}$ werden im folgenden mit C_1 und C_2 bezeichnet und finden sich in Abb. 5.

Reduzierten wir statt der Wolframsäuren Wolframtrioxyd, so erhielten wir bei den für C_1 bzw. C_2 geltenden Bedingungen blau gefärbte Oxyde mit übereinstimmenden Interferenzen, die sich aber von C_1 und C_2 unterscheiden.

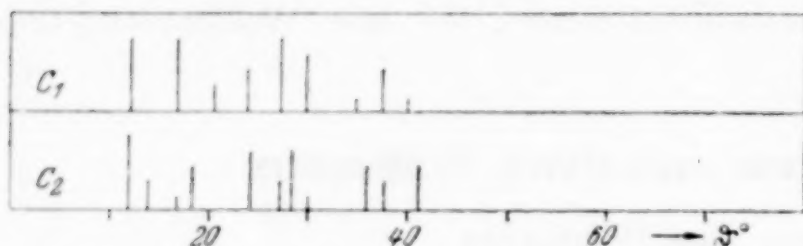


Abb. 5. Linienlagen der blauen Reduktionsprodukte der beiden Wolframsäurepräparate

Das Röntgenbild dieser blauen Oxyde war identisch mit dem der β -Phase (vgl. Abb. 1). Es sei hier bemerkt, daß sich die Wolframsäuren viel leichter zu den niederen Oxyden reduzieren lassen.

Die unter etwas schärferen Reduktionsbedingungen erhaltenen violetten bis blauvioletten Substanzen heben sich schon äußerlich durch ihren gesinterten Zustand von den blauen Oxyden ab. Die Linienlage der Pulverdiagramme stimmte vollkommen mit der der γ -Phase (vgl. Abb. 1) überein. Die verschiedenen Ausgangsmaterialien hatten auf das Ergebnis keinen Einfluß.

Tabelle 4

Ergebnisse der Reduktion mit Wasserstoff-Wasserdampfgemischen

Ausgangsstoff	Temp. H_2O	PH_3O in %	PH_3 in %	Temp. $^\circ\text{C}$	Zeit in Std.	Farbe	Struktur
I	—	0	100	350	6	blauviolett	C_1
II	—	0	100	350	6	„	C_2
I	90	69	31	420	2	blau	α -Phase (WO_3)
WO_3I	—	0	100	450	5	blauviolett	β -Phase
II	—	0	100	500	3	blau	W, C_1
I	10,5	1,5	98,5	500	3	blauviolett	C_1
WO_3I	42	8	92	500	5	violett	β -Phase
I	90	69	31	500	3	blauviolett	C_1
II	90	69	31	500	3	„	C_2
I	95,2	84	16	600	2	braun	WO_2
I	10,5	1,5	98,5	650	5	graubraun	W, WO_2
II	77	41	59	650	4	braun	WO_2, γ -Phase
I	—	0	100	700	2	grau	W
II	42,5	9	91	700	2	graubraun	W, WO_2
I	90,5	70	30	700	3	violettbraun	WO_2, γ -Phase
II	75,5	31	69	800	3	braun	W, WO_2
WO_3II	90	69	31	800	3	„	WO_2
I	98	93	7	800	3	rotviolett	γ -Phase
I	77	41	59	1010	3	graubraun	W, WO_2

Tabelle 4 gibt eine Übersicht über die Reduktionen mit den verschiedenen Wasserstoff-Wasserdampfgemischen. Die Reduktionsbedingungen entsprechen den in der Literatur angegebenen, das Mischungsverhältnis Wasserstoff-Wasserdampf ist durch den Prozentsatz der Mischungsteilnehmer angegeben. In der letzten Spalte ist die Art des Röntgenbildes eingetragen.

Die Tabelle zeigt, daß bei der Reduktion verschieden gefärbte Reduktionsprodukte entstehen, denen meist auch ein besonderes Gitterbild entspricht. Außer den C_1 - bzw. C_2 -Strukturen entstehen Präparate mit den bereits bekannten Strukturen der α -, β -, γ - und δ -Phase. Die Tabelle zeigt außerdem, daß bei manchen Präparaten eine Gleichgewichtseinstellung nicht erreicht wurde. Das ist einerseits vielleicht auf die geringe Reduktionszeit, andererseits aber auch auf die eintretende Sinterung der Präparate zurückzuführen, die sich einer weiteren Reduktion entgegenstellt. Damit lassen sich manche Unstimmigkeiten in der Literatur erklären. Es kommt noch hinzu, daß die Charakterisierung der Präparate allein nach Farbe und Analyse, wie das die meisten Forscher taten, nicht zufriedenstellend ist. Weiter ist noch zu berücksichtigen, daß das Ausgangsmaterial einen Einfluß auf das Endergebnis ausüben kann, d. h. daß der physikalische Zustand des Ausgangsmaterials die Gleichgewichtslage beeinflusst, wie das kürzlich R. FRICKE und Mitarbeiter²⁰⁾ am Wasserstoff-Wasserdampfgleichgewicht über Fe_3O_4 nachweisen konnten.

Bemerkenswert ist, daß nach der Reduktion mit Wasserstoff bei 700° C im Röntgenbild nur die Linien des Wolframs zu sehen sind. Diese Temperatur bedeutet also die niederste Temperatur, bei der pulverförmiges, metallisches Wolfram durch Reduktion gewonnen werden kann.

Auch bei den Präparaten, die durch Reduktion entstanden sind, müssen Hinweise auf den an synthetischen Produkten gefundenen Homogenitätsbereich der Oxydphasen erhalten werden. Deshalb haben wir in Tabelle 5 die Röntgenbilder einiger Präparate mit der analytisch ermittelten Zusammensetzung verglichen. Die β -Phase liegt auch hier zwischen $WO_{2,88}$ und $WO_{2,91}$, für die γ -Phase sind zwei Präparate mit $WO_{2,65}$ und $WO_{2,60}$ aufgeführt, die δ -Phase mit ihrem engen Existenzbereich ist mit $WO_{2,00}$ und $WO_{2,03}$ vertreten. Die aus den beiden Wolframsäuren gewonnenen Reduktionsprodukte mit der C_1 - und C_2 -Struktur liegen zwischen $WO_{2,89}$ und $WO_{2,98}$.

Durch diese Ergebnisse wird die Diskrepanz beseitigt, die zwischen den Arbeiten von L. WÖHLER und Mitarbeitern⁶⁾, VAN LIEMPT⁷⁾ und EBERT und

²⁰⁾ R. FRICKE, K. WALTER u. W. LOHRER, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47 (1941), 487; vgl. auch R. FRICKE u. G. WEITBRECHT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48 (1942), 87.

FLASCH¹⁰⁾ besteht. Erstere berichten, daß es ihnen nie gelungen sei, bei ihren Gleichgewichtsmessungen stöchiometrisch zusammengesetztes W_2O_5 zu erhalten, sondern daß die entsprechenden Präparate immer etwas höher

Tabelle 5
Zusammensetzung und Röntgenbild
einiger Reduktionsprodukte

Struktur	Zusammensetzung	Farbe
C_1	$WO_{2,90}$	blauviolett
C_1	$WO_{2,96}$	"
C_1	$WO_{2,97}$	"
C_1	$WO_{2,98}$	"
C_2	$WO_{2,89}$	"
C_2	$WO_{2,92}$	"
C_2	$WO_{2,93}$	"
C_2	$WO_{2,95}$	"
β -Phase	$WO_{2,88}$	"
β -Phase	$WO_{2,91}$	"
β -Phase	$WO_{2,96}$	"
γ -Phase	$WO_{2,60}$	rotviolett
γ -Phase	$WO_{2,65}$	"
δ -Phase	$WO_{2,00}$	braun
δ -Phase	$WO_{2,03}$	"

oxydiert gewesen seien. Sie deuteten diesen Befund durch eine feste Lösung von WO_3 in W_2O_5 und gelangten so zu W_2O_5 -Oxyden mit 2—8% WO_3 -Gehalt. Bei dieser Zusammensetzung trat nämlich eine sprunghafte Steigerung der Gleichgewichtskonstanten ein; gleichzeitig wurde bei der Einstellung des Gleichgewichts von beiden Seiten eine Abhängigkeit des Gleichgewichts von dem Verhältnis der beiden Phasen, also vom Fortgang des Prozesses beobachtet, was auf eine feste Lösung hindeutet. Im Gegensatz zu WÖHLER und Mitarbeitern hatten VAN LIEMPT und EBERT und FLASCH dieses violette Reduktionsprodukt des WO_3 als W_4O_{11} formuliert. Obwohl letztere ihre Präparate auch röntgenographisch untersuchten, erwähnen sie doch niemals, daß sie auch Oxyde mit von W_4O_{11} abweichendem Verhältnis gefunden haben. Dieses violette Oxyd, unsere γ -Phase, besitzt nun nach S. 151 einen Homogenitätsbereich, der von $WO_{2,65}$ bis $WO_{2,76}$ reicht. So haben also L. WÖHLER und Mitarbeiter nicht W_2O_5 mit einem gewissen Gehalt an WO_3 in fester Lösung ermittelt, sondern die γ -Phase W_4O_{11} , dessen untere Grenze etwa den Angaben der Verfasser über die Zusammensetzung ihres W_2O_5 entspricht. Das bei der Reduktion entstandene $WO_{2,60}$, das noch das Röntgenbild der γ -Phase aufweist, liegt allerdings etwas unter der unteren Grenze der γ -Phase. Wir führen das auf den Einfluß des Ausgangsmaterials, das hier Wolframsäure war, zurück.

Obwohl die bei der Reduktion verwendeten beiden Wolframsäuren H_2WO_4 I und H_2WO_4 II die gleiche Struktur besitzen, liefern sie doch, wie bereits S. 151/52 erwähnt, blaue Oxyde mit voneinander verschiedenen Interferenzen der C_1 - und C_2 -Struktur. Erhitzt man das C_2 -Präparat in Argonatmosphäre auf 745° C, dann hat es sich in C_1 umgewandelt (eine Interferenz hat sich aufgespalten). Wird das C_1 -Präparat in Argonatmosphäre

oxydiert gewesen seien. Sie deuteten diesen Befund durch eine feste Lösung von WO_3 in W_2O_5 und gelangten so zu W_2O_5 -Oxyden mit 2—8% WO_3 -Gehalt. Bei dieser Zusammensetzung trat nämlich eine sprunghafte Steigerung der Gleichgewichtskonstanten ein; gleichzeitig wurde bei der Einstellung des Gleichgewichts von beiden Seiten eine Abhängigkeit des Gleichgewichts von dem Verhältnis der beiden Phasen, also vom Fortgang des Prozesses be-

auf 1300°C erhitzt, dann bilden sich schöne blaue Kristallnadelchen der β -Phase²¹⁾. Der Übergang scheint nicht schroff zu sein, da die Linien des C_1 -Präparates schon bei niedrigeren Temperaturen als 1300°C allmählich aufspalten.

Die blauen Präparate mit den C_1 - und C_2 -Strukturen enthalten Wasser, und zwar die C_2 -Produkte fast durchweg weniger als die mit der C_1 -Struktur. Für die C_1 -Präparate ermittelten wir Wassergehalte zwischen 0,11 und 2,84% H_2O , für die C_2 -Präparate zwischen 0,09 und 0,50% H_2O . Dieses Wasser kann von der Wolframsäure stammen, doch muß man, wie EBERT und FLASCH¹⁰⁾ darlegen konnten, bei den niederen Wolframoxiden mit dem Auftreten von Hydroxyden bzw. Hydraten rechnen. Deshalb prüften wir ein C_1 -Oxyd mit 2,84% H_2O und der Zusammensetzung $\text{WO}_{2,90}$ mit einer kürzlich entwickelten dielektrischen Methode²²⁾ auf die Bindungsart des Wassers. In der Abb. 6 zeigt die Kurve für den Meßkondensator mit fallender Temperatur einen entgegengesetzten Verlauf wie die Kurve Meßkondensator + Substanz. Auf der Ordinate sind die Kondensatorgrade, die ein Maß für die Dielektrizitätskonstante darstellen, und auf der Abszisse die Temperaturgrade in Grad C angegeben. Aus der Höhe des Abfalls der Kurve für den Meßkondensator + Substanz und der Größe des Wassergehaltes ergibt sich, daß das gemessene C_1 -Oxyd einen Teil des Wassers in beweglicher Form enthalten muß²³⁾.

Tabelle 6 bringt die Indizierung einer C_1 -Aufnahme. Man erhält die Indizes eines kubischen Primitiv-Translationsgitters mit der Gitterkonstante $a = 3,74_6 \text{ \AA}$. Aus der pyknometrisch bestimmten Dichte $d_4^{25} = 7,35_4$ und der Zusammensetzung $\text{WO}_{2,90}$ ergibt sich das Molekularvolumen zu $51,94 \text{ \AA}^3$; das Zellvolumen beträgt $52,57 \text{ \AA}^3$. Z ist also ≈ 1 . Die Zusammensetzung des Präparates ist $\text{WO}_{2,90}$ und es enthält 2,84% H_2O , von dem ein Teil, wie oben gezeigt wurde, in beweglicher Form gebunden

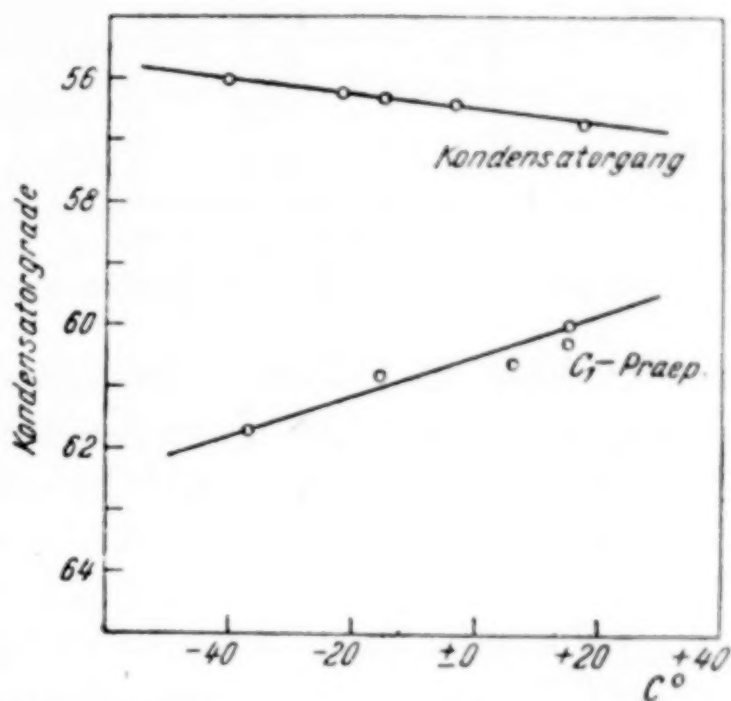


Abb. 6. Bestimmung d. Wasserbindung in einem C_1 -Oxyd ($\text{WO}_{2,90}$ mit 2,84% H_2O)

²¹⁾ Einige Linien weisen veränderte Intensität gegenüber der β -Phase auf.

²²⁾ O. GLEMSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44 (1938), 341.

²³⁾ O. GLEMSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 45 (1939), 820; Naturwiss. 29 (1941), 769.

Tabelle 6
 Indizierung einer C_1 -Aufnahme

c in mm	Korrekt.	c kor. in mm ($\pm 0,15$ mm)	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ beob.	$\sin^2 \vartheta \cdot 10^3$ ber.	q	$h k l$	I gesch.	I ber.
24,2	- 0,18	24,0 ₂	43,2	42,2	1	1 0 0	sst	20,3
34,1	- 0,10	34,0	85,5	84,4	2	1 1 0	st	19,7
41,5	- 0,02	41,4 ₈	126,1	126,8	3	1 1 1	s	8,6
48,6	0,05	48,6 ₅	169,3	168,8	4	2 0 0	m-s	14,6
54,8	0,12	54,9 ₂	211,8	210,8	5	2 1 0	sst	29,4
60,2	0,18	60,3 ₈	253,0	253,2	6	2 1 1	st	24,6
70,5	0,29	70,7 ₉	335,6	337,0	8	2 2 0	s	17,1
75,7	0,35	76,0 ₅	379,0	380,0	9	$\begin{Bmatrix} 3 0 0 \\ 2 2 1 \end{Bmatrix}$	m	32,6
80,8	0,41	81,2 ₁	423,5	422,0	10	3 1 0	s	17,8

$$a = 3,74_6 \pm 0,008 \text{ \AA}; d_R = 7,73_1; d_4^{25} = 7,35_4$$

$$\text{Zellvolumen} = 52,5_7 \text{ \AA}^3; \text{Molekularvolumen (berechnet für HWO}_3) = 52,5_4 \text{ \AA}^3$$

ist. Wie aber aus Tabelle 7, den Daten zum isobaren Abbau des C_1 -Präparates zu ersehen ist, hält dieses den anderen Teil des Wassers sehr stark fest und gibt erst oberhalb von 930°C den Rest von etwa 1% ab. Dieses Wasser

kann entweder als solches im Gitter eingebaut sein, oder es ist aus im Gitter vorhandenem Wasserstoff entstanden. Nimmt man letzteres an, was wahrscheinlich ist, dann kann man die Struktur des C_1 -Präparates klären.

Abb. 7 zeigt die Struktur des $\text{ReO}_3^{24)}$, sie stellt die hochsymmetrische Form des $\text{WO}_3^{2)}$ dar. Die offensichtlich im WO_3 -Gitter

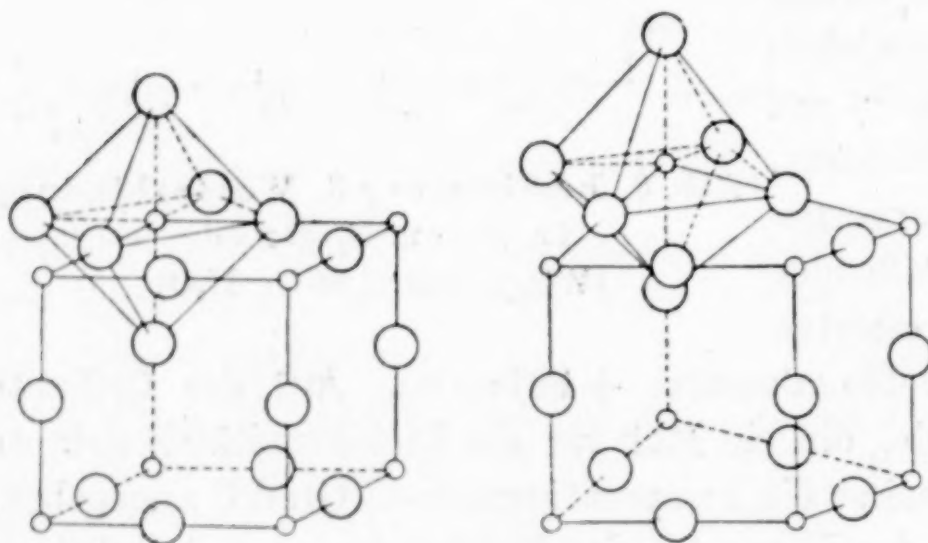


Abb. 7

Vergleich der ReO_3 - und der WO_3 -Struktur
 Die kleinen Kreise bedeuten Re^{6+} bzw. W^{6+} , die kleinen O^{2-} . Bei WO_3 sind a und b halbiert; die O^{2-} sitzen in Wirklichkeit nicht genau in der Mitte zwischen den W^{6+}

vorhandenen Spannungen können durch die kontrapolarisierende Wirkung von im WO_3 -Gitter aufgenommenem Wasserstoff gemildert und unter günstigen Umständen — vielleicht durch das Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen — ein Angleich oder Übergang in den hochsymmetrischen ReO_3 -Typ erreicht werden. Berechnet man nun für das C_1 -Gitter die Intensitäten für WO_3 als ReO_3 -Typ und berücksichtigt man, daß bei den Aufnahmen der C_1 -Präparate bei $\vartheta = 30^\circ$ die Linien verschwommen werden und

²⁴⁾ K. MEISEL, Z. anorg. allg. Chem. 207 (1932), 121.

daß sie ab $\vartheta = 50^\circ$ in der Untergrundschwärzung allmählich verschwinden, dann ist die Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten Intensitäten befriedigend [vgl. Tabelle 6²⁵]. Wir formulieren danach das C_1 -Präparat als $WO_3 \cdot nH_2$ (wobei $n < 1$ ist). Dem Wasserstoff kann vorläufig kein bestimmter Platz im Gitter angewiesen werden, man muß sogar annehmen, daß er ungeordnet eingebaut ist. Nimmt man HWO_3 als Idealformel für das C_1 -Präparat an, dann stimmen röntgenographisch und pyknometrisch bestimmte Dichten noch besser als oben angegeben überein: $d_4^{25} = 7,35_4$; $d_R = 7,35_1$. Das Molekularvolumen hat dann den Wert $52,54 \text{ \AA}^3$. Wenn sich nun aber tatsächlich Wasserstoff im Gitter von C_1 befindet, dann wäre hier das Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen gefunden, denen man allgemein die Formel Na_xWO_3 ($x < 1$) erteilt¹⁶) und die von $x = 0,35$ bis $x = 0,98$ im Perowskittyp kristallisieren. Der Perowskittyp und der ReO_3 -Typ sind sehr eng miteinander verwandt, man kann den ReO_3 -Typ als Grenztyp des Perowskits betrachten, indem bei jenem die wichtige Innenzentrierung $\frac{1}{2} \frac{1}{2} \frac{1}{2}$ fehlt. Sollen Verbindungen ABO_3 im Perowskittyp (G_5 -Typ) kristallisieren, dann müssen sie die Bedingung $R_A + R_O = t \sqrt{2} (R_B + R_O)$ erfüllen ($t \approx 1$, R_A , R_B und R_O Ionenradien). Diese Bedingung kann die Verbindung HWO_3 nicht erfüllen, sie kristallisiert im ReO_3 -Typ, wobei nicht nur der Wasserstoffgehalt der Verbindung, sondern auch der Sauerstoffgehalt (vgl. Analysen, Tabelle 5) infolge von Leerstellen schwankend ist. Wird aber der Wasserstoff durch das Na^+ -Ion ersetzt, das einen viel größeren Radius hat, dann ist die genannte Bedingung erfüllt und die Struktur dieser Verbindung ist die des Perowskits. Die Verwandtschaft zwischen der eigentlichen Wolframbronze Na_xWO_3 und dem Wasserstoffanalogen der Wolframbronzen bleibt nicht nur auf den schwankenden Gehalt an Kation H^+ bzw. Na^+ beschränkt. Die große Beständigkeit des C_1 -Gitters bis zu höheren Temperaturen zeigt die Na-Wolframbronze in noch ausgeprägterem Maße, da sie sich selbst bei Temperaturen von 1000°C nicht verändert.

Es liegt nahe, unser Ergebnis mit den Hydroxydverbindungen zu vergleichen, die EBERT und FLASCH¹⁰) durch Reduktion von WO_3 mit aktivem Wasserstoff erhalten haben und denen sie die Formeln $W_4O_{10}(OH)_2$ und $W_{12}O_{32}(OH)_2$ erteilten. Die Linien unseres C_1 -Präparates sind in ihrer Lage denen des $W_4O_{10}(OH)_2$ sehr ähnlich, doch fehlen die dort angegebenen Doppellinien. Erhitzt man aber das C_1 -Präparat auf etwa 700° , dann spalten sich einige Linien (z. B. 110) auf und die Ähnlichkeit beider Gitter ist groß. Bei weiterer Erhitzung tritt eine Angleichung an das $W_{12}O_{32}(OH)_2$ ein, während bei hoher Temperatur, wie schon berichtet wurde, die β -Phase des Systems Wolfram-Sauerstoff entsteht. EBERT und FLASCH bemerken, daß sie bei der Reduktion von WO_3 mit molekularem Wasserstoff die Interferenzen von $W_{12}O_{32}(OH)_2$ neben anderen nachgewiesen

²⁵) Einzelne Linien des Diagramms sind verbreitert, woraus sich auf eine leichte Verzerrung des kubischen Gitters schließen läßt.

hätten. Bei unseren vielen Reduktionsversuchen konnten wir aber immer nur die β -Phase darstellen. Es ist aber auffällig, daß alle Interferenzen des genannten Hydroxyds auch beim Gitterbild der β -Phase vorkommen, nur die mit schwacher Intensität fehlen. Bei der Reduktion mit molekularem Wasserstoff haben also EBERT und FLASCH ein einheitliches Produkt, die β -Phase in Händen gehabt.

Weiterhin haben wir, wie EBERT und FLASCH das Hydroxyd $W_4O_{10}(OH)_2 (=W_4O_{11} \cdot H_2O)$, das C_1 -Präparat einem isobaren Abbau unterzogen ($p = 1 \cdot 10^{-3}$ mm Hg), wobei wir die gleiche Versuchsanordnung benutzten (Tabelle 7). Es wurde beobachtet, daß auch hier bei höherer Temperatur einzelne Linien des C_1 -Gitters aufspalten und beim Ausstoß der letzten Anteile Wasser über 930° das Präparat die Zusammensetzung $WO_{2,83}$ und folgerichtig, wie aus der Untersuchung über die Phasenverhältnisse

Tabelle 7
Isobarer Abbau eines C_1 -Präparates

Temp. $^\circ C$	Mole H_2O	n	Struktur
82	0,60 ₃	2,90	C_1
102	0,60 ₃	2,90	C_1
147	0,60 ₁	2,90	C_1
200	0,60 ₁	2,90	C_1
300	0,60 ₀	2,90	C_1
405	0,59 ₈	2,90	C_1
500	0,59 ₀	2,90	C_1
600	0,56 ₂	2,89	C_1
700	0,46 ₈	2,88	C_1 (Linienaufspaltung)
930	0,31 ₅	2,86	C_1 (" ")
1080	0,09 ₄	2,83	β -Phase, γ -Phase

hervorgeht, aus der β -Phase und γ -Phase besteht. Nach EBERT und FLASCH bildet sich beim Abbau von $W_4O_{10}(OH)_2$ zunächst $W_{12}O_{32}(OH)_2$, dann W_4O_{11} in Mischung mit $W_4O_{10}(OH)_2$ und schließlich merkwürdigerweise wieder $W_4O_{10}(OH)_2$. Diese Ergebnisse werden von EBERT und FLASCH durch Reaktionsgleichungen erläutert. Wenn

wir davon absehen, daß dieser Reaktionsverlauf nicht geklärt ist, so müssen wir doch daran zweifeln, ob die Formulierung der von ihnen erhaltenen Verbindungen als Hydroxyde zu Recht besteht, da die beigebrachten Versuche hierfür nicht ausreichen, was auch von anderer Seite vermerkt wurde²⁶⁾.

Das Gitter der β -Phase ist mit dem C_1 -Gitter verwandt; beim Gitter der β -Phase haben sich die meisten Interferenzen des C_1 -Gitters in Doppellinien aufgespalten, weitere Linien treten noch zusätzlich auf. Eine Indizierung allein nach der Pulveraufnahme ist nicht möglich. Die Strukturauflösung bietet aber Aussicht auf Erfolg, da ein Präparat in Kristallnadelchen gewonnen werden konnte.

Die Pulverdiagramme des C_2 -Gitters haben neben scharfen Linien auch breite verwaschene; von einer näheren Beschreibung sehen wir vorerst ab.

Zusammenfassung

1. Aus metallischem Wolfram und WO_3 wurden von der Zusammensetzung $WO_{0,10}$ bis $WO_{2,98}$ Wolframoxyde durch Synthese dargestellt. Durch röntgenographische Untersuchungen konnten folgende Phasen festgestellt werden: α -Phase $WO_{3,00}$ bis $WO_{2,95}$; β -Phase $WO_{2,92}$ bis $WO_{2,88}$; γ -Phase $WO_{2,76}$ bis $WO_{2,65}$ und δ -Phase $WO_{2,03}$ bis $WO_{2,00}$.

²⁶⁾ H. J. EMELÉUS u. J. S. ANDERSON, Ergebnisse und Probleme der modernen anorganischen Chemie. Übersetzt von K. KARBE. Julius Springer, Berlin 1940. S. 424 ff.

2. Die Messung des spezifischen elektrischen Widerstandes und der Dichten ergibt zusätzliche Hinweise auf die Phasengrenzen.

3. Bei der Reduktion von Wolframtrioxyd mit Gemischen von Wasserstoff-Wasserdampf entstehen je nach den Versuchsbedingungen die Oxyde der α -, β -, γ - und δ -Phase. Auch bei der Reduktion entstehen diese Oxyde mit Homogenitätsbereich.

4. Reduziert man Wolframtrioxyd oder Wolframsäure mit Wasserstoff, so entsteht ab 700° C metallisches Wolfram.

5. In der Literatur vorhandene Unstimmigkeiten bezüglich der Formulierung der γ -Phase werden geklärt.

6. Reduziert man statt WO_3 Wolframsäure, dann erhält man bei angegebenen Bedingungen das Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen der Formel $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2$, wobei $n < 1$ ist. Es kristallisiert im ReO_3 -Typ mit $a = 3,74_6 \text{ \AA}$. Es wird angenommen, daß der Wasserstoff ungeordnet im Gitter eingebaut ist, außerdem können noch Sauerstoff-leerstellen vorhanden sein.

7. Die Bindungsart des Wassers eines Präparates $\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2$ wird gemessen und festgestellt, daß neben fest gebundenem Wasser auch frei bewegliches vorhanden ist.

8. Die in der Literatur beschriebenen Verbindungen $\text{W}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$ und $\text{W}_{12}\text{O}_{32}(\text{OH})_2$ sind mit dem Wasserstoffanalogen der Wolframbronzen verwandt; ihre Formulierung als Hydroxyde wird angezweifelt.

Herrn Prof. Dr. A. BENRATH, dem Direktor des Instituts, danken wir für wohlwollende Unterstützung.

Für unsere Untersuchungen standen uns Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Gesellschaft von Freunden der Aachener Hochschule zur Verfügung, wofür wir unseren verbindlichsten Dank aussprechen.

Der eine von uns (S.) ist der JUSTUS LIEBIG-Gesellschaft zur Förderung des chemischen Unterrichts für ein zeitweise gewährtes Stipendium zu Dank verpflichtet.

Aachen, Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 9. Juli 1943.

Die Zusammensetzung von Wolframblau

Von OSKAR GLEMSER und HUBERT SAUER

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen¹⁾ über die Wolframverbindungen, die bei der Reduktion von Wolframtrioxyd oder Wolframsäure mit Wasserstoff bzw. Gemischen von Wasserstoff-Wasserdampf entstehen, haben wir die blauen Produkte studiert, die beim Nachweis des Wolframs als Wolframblau auftreten. Schlägt man darüber in den Lehrbüchern nach, dann findet man z. B.:

„Verbindet sich das Dioxyd mit hydratischer Wolframsäure, so entsteht wie bei der Molybdänsäure ein tiefblaues intermediäres Oxyd, z. B. in der Weise, daß frischgefällte Wolframsäure mit Zink und Salzsäure behandelt wird“²⁾.

„Durch gelinde Reduktion von Wolframtrioxyd oder Wolframsäure in wäßriger Lösung oder in Berührung mit Wasser erhält man intensiv blau gefärbte, amorphe Produkte von im allgemeinen nicht einheitlicher Zusammensetzung. Es handelt sich dabei wahrscheinlich um Hydroxyde des intermediären Oxyds W_4O_{11} oder von dessen Hydraten, mehr oder weniger verunreinigt mit beigemengtem WO_3 oder WO_2 “³⁾.

„Versetzt man die Lösung eines Alkaliwolframats mit Salzsäure und Zink, so wird die durch die Salzsäure gefällte Wolframsäure bald prächtig blau gefärbt. Die blaue Farbe rührt von der Bildung des Zwischenoxyds W_2O_5 her“⁴⁾.

Durch diese kleine Auswahl wird offensichtlich, daß sich die Angaben über die Zusammensetzung des Wolframblau nicht auf Experimente, sondern auf Vermutungen gründen, wobei man davon absehen kann, die Formulierungen des Wolframblau analog dem Molybdänblau anzuführen, da dieses so wenig bekannt ist wie jenes.

Wie im folgenden dargelegt wird, läßt sich für das Wolframblau überhaupt keine einheitliche Formulierung durchführen, da seine Struktur nicht nur vom Ausgangsmaterial, sondern auch vom angewandten Reduktionsmittel abhängig ist.

Der Nachweis des Wolframs als Wolframblau kann sowohl durch Reduktion von Wolframtrioxyd, Wolframsäure oder Wolframaten in wäßriger Lösung als auch durch Behandeln von metallischem Wolfram mit konzentrierter Schwefelsäure erfolgen.

¹⁾ O. GLEMSER u. H. SAUER, Z. anorg. Chem. **252** (1943), 144.

²⁾ K. A. HOFMANN u. U. R. HOFMANN, Anorgan. Chemie, S. 580, Braunschweig 1939.

³⁾ H. REMY, Lehrbuch d. anorgan. Chemie II, S. 179, Leipzig 1942.

⁴⁾ F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch d. analyt. Chemie I, S. 515, Leipzig u. Wien 1920.

I. Reduktionen

a) Ausgangsmaterial WO_3 , aus H_2WO_4 puriss. Merck durch 8stündiges Erhitzen bei 800°C gewonnen.

WO_3 wird in Wasser aufgeschlämmt und salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung zugefügt. Das ausgefallene blaue Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und dann mit Alkohol und Äther behandelt. Läßt man das Präparat einige Tage liegen, dann ist es wieder zu WO_3 oxydiert worden; die Oxydation erfolgt im nassen Zustand schneller als im trockenen. Damit in Übereinstimmung befindet sich das Ergebnis der röntgenographischen Untersuchung: das gebildete Wolframblau hat sich gegenüber dem ursprünglichen WO_3 kaum verändert; es fehlen im Vergleich mit WO_3 einige Linien und es treten kleine Intensitätsunterschiede auf. Man kann das erhaltene Röntgenbild mit den Präparaten in Beziehung bringen, die wir synthetisch aus WO_3 und Wolfram dargestellt haben und die im Bereich von $\text{WO}_{3,00}$ bis $\text{WO}_{2,95}$ liegen¹⁾. Man kann wie dort annehmen, daß bei der Reduktion Sauerstoff aus dem Gitter des WO_3 entfernt wird, daß aber dieser Entzug auf das Gitter nicht ohne Einfluß bleibt, wie aus der Röntgenaufnahme hervorgeht. Ein nach obiger Methode von ALLEN und GOTTSCHALK⁵⁾ dargestelltes Präparat ist von ihnen also zu Unrecht als W_5O_{14} formuliert worden.

Wird mit Zink und Salzsäure reduziert, dann ist das Ergebnis von dem oben angeführten nicht verschieden.

b) 1-mol. wäßrige Lösung von Ammoniumwolframat.

1. Beim Zusatz von salzsaurer Zinn(II)-chloridlösung erhält man ein Wolframblaupräparat, das nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen mit Alkohol und Äther schon nach einigen Tagen wieder oxydiert und gelb geworden war. Im feuchten Zustand war die Oxydation schon nach einem Tage vollständig. Die gelbe oxydierte Substanz wie das blaue Produkt zeigten bei der Röntgenaufnahme vollkommene Übereinstimmung. Das Röntgenbild war identisch mit dem von Wolframsäure puriss. Merck der Formel $\text{WO}_3 \cdot 1,02\text{H}_2\text{O}$ (Wassergehalt durch Glühverlust bestimmt). Das Resultat ist ähnlich dem mit WO_3 erzielten, auch hier ist das Gitter der Wolframsäure beim Entzug von Sauerstoff — bei Vorhandensein von Sauerstoffleerstellen — noch stabil. Die leichte Aufnahme von Sauerstoff durch das Präparat ist damit ohne weiteres verständlich.

2. Reduziert man jedoch mit Zink und Salzsäure, d. h. unter Bedingungen, bei denen Wasserstoff entwickelt wird, so erhält man ein Wolframblaupräparat, das im nassen und im trockenen Zustand beständig ist. Selbst nach vieltägigem Lagern an der Luft bei 50°C hat

⁵⁾ E. T. ALLEN u. V. H. GOTTSCHALK, Amer. chem. J. 27 (1902), 328.

sich die Substanz nicht verändert. Die Röntgenaufnahme ergab die verbreiterten Interferenzen des Wasserstoffanalogen der Wolframbronzen $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$ ($n < 1$), das wir durch Reduktion aus Wolframsäure mit Wasserstoff bzw. einem Gemisch von Wasserstoff-Wasserdampf gewinnen konnten¹⁾. Die Verbindung kristallisiert im ReO_3 -Typ, der Wasserstoff wurde ungeordnet im Gitter angenommen, Sauerstoffleerstellen wurden wahrscheinlich gemacht.

II. Reaktion von Wolfram mit konzentrierter Schwefelsäure

1. Metallisches Wolfram wurde 3 Stunden mit konzentrierter Schwefelsäure auf 200°C erhitzt, der ausgefallene blaue Niederschlag mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Exsikkator getrocknet. Der Niederschlag ist an der Luft beständig; im Röntgenbild erweist er sich als ein Gemisch von metallischem Wolfram mit $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$, die Anwesenheit von Wolfram läßt sich aber äußerlich nicht feststellen. DESI⁶⁾ gab an, auf diese Weise das Oxyd WO dargestellt zu haben; mit Ammoniak bilde diese Substanz Wolfram und lösliches Wolframat. Letzteres steht im Einklang mit unserem Ergebnis; die Formel und die von DESI daran geknüpften Überlegungen sind jedoch damit hinfällig. Der Wolframanteil im Gemisch wurde durch Herauslösen von $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$ mit Ammoniak bestimmt: 7,4% Wolfram waren im Gemisch vorhanden.

2. Erhitzt man metallisches Wolfram mit konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden, dann fällt ein blaues Produkt aus, das wieder ein Gemisch von metallischem Wolfram mit $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$ ist. Die Bestimmung des Gehaltes an metallischem Wolfram ergab im Durchschnitt 5% Wolfram im Gemisch. Auch hier ist die Formulierung des Präparates als W_4O_3 nach DESI⁶⁾ nicht richtig.

3. Die Behandlung von metallischem Wolfram mit konzentrierter Schwefelsäure bei 150 oder 180°C im Bombenrohr zeitigte dasselbe Resultat wie beim Arbeiten

Tabelle 1
Übersicht über die Wolframblaupräparate

Reaktionsmittel	Ausgangsmaterial		
	WO_3	Wolframatlösung	metall. Wolfram
$\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$	WO_3 -Gitter mit geringfügigen Änderungen	H_2WO_4 -Gitter unverändert	—
$\text{Zn} + \text{HCl}$	„	$\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$ das Wasserstoffanaloge der Wolframbronzen	—
konz. H_2SO_4	—	—	$\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$, Wolfr.

⁶⁾ E. D. DESI, J. Amer. chem. Soc. 19 (1897), 219.

unter normalen Bedingungen. Die dargestellten blauen Präparate sind immer Gemische von metallischem Wolfram mit $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$ und nicht, wie DESI⁶⁾ formulierte, W_2O_3 oder W_5O_{15} . Bei einem Präparat, das 8 Tage lang der Einwirkung der konzentrierten Schwefelsäure bei 180°C ausgesetzt wurde, wurde 2,8% Wolfram im Gemisch gefunden.

Eine Gesamtübersicht über unsere Ergebnisse findet sich in Tabelle 1.

Zusammenfassung

1. Wolframblau kann nicht einheitlich formuliert werden. Seine Zusammensetzung ist vom Ausgangsmaterial und vom angewandten Reduktionsmittel abhängig.

2. Die luftempfindlichen Wolframblaupräparate zeigen fast keine Veränderung gegenüber dem Ausgangsmaterial, die luftbeständigen Wolframpräparate enthalten alle $\text{WO}_3 \cdot n\text{-H}_2$.

Herrn Prof. Dr. A. BENRATH danken wir für wohlwollende Unterstützung. — Die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützte uns in dankenswerter Weise.

Aachen, Institut für anorganische Chemie und Elektrochemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. Juli 1943

Zum Problem des elektrochemischen Mechanismus der Korrosion

Von G. MASING

Es ist des öfteren darauf hingewiesen worden, daß, wenn ein unedleres Metall mit einem edleren metallisch verbunden wird, die durch diese Anordnung hervorgerufene Korrosion des unedleren Metalls dem FARADAYschen Gesetz unter Berücksichtigung des im metallischen Schließungsbogen zwischen den beiden Metallen fließenden Stromes folgt. Daraus ist zuweilen geschlossen worden, daß der Vorgang der Korrosion in Elektrolyten grundsätzlich einen elektrochemischen Charakter hat. Diese Schlußfolgerung ist unberechtigt. Daß ein Element, bestehend aus einem edleren und einem unedleren Metall, sich nur elektrochemisch betätigen kann, ist selbstverständlich. Die Frage, mit welchem Mechanismus die „Selbstkorrosion“ des unedleren Metalls erfolgt, ist davon ganz unabhängig und kann auf diese Weise nicht entschieden werden. PALMAER¹⁾ hat in seinen bekannten Arbeiten einige quantitative Argumente für den elektrochemischen Angriff der Auflösung des Zinks in Salzsäure gebracht. Hier handelt es sich jedoch um Auflösung unter Wasserstoffentwicklung, während die Korrosion der meisten Metalle in neutralen Lösungen unter Reduktion des Sauerstoffs erfolgt und die Wasserstoffentwicklung gänzlich in den Hintergrund rückt. Für einen solchen typischen Fall der praktischen Korrosion war der Nachweis des elektrochemischen Ablaufs durch die Versuche von PALMAER nicht unmittelbar erbracht worden. Sehr viele indirekte Wahrnehmungen sprechen dafür, daß auch hier der Elementarvorgang elektrochemisch verläuft, das heißt unter lokaler Trennung der anodischen und kathodischen Teilreaktion und unter Ausbildung von Lokalelementen. Insbesondere handelt es sich hierbei um die zahlreichen Beobachtungen über den Einfluß der unterschiedlichen Belüftung der Proben, wie sie von der Schule von U. R. EVANS²⁾ durchgeführt worden sind. Aber auch hier handelt es sich letzten Endes meistens um eine ähnliche Überlegung wie beim Modellelement, aus dem ein Rückschluß über die natürliche Korrosion gezogen werden soll: es wird gezeigt, daß, wenn sich Lokalelemente, z. B. zwischen verschieden belüfteten Teilen eines Stückes ausbilden, dort eine elektrochemische Korrosion einsetzt. Auch damit ist aber, streng genommen, der Nachweis

¹⁾ W. PALMAER, *The Corrosion of Metals*, Bd. 1, Stockholm 1929.

²⁾ Vgl. U. R. EVANS u. E. PIETSCH, *Korrosion, Passivität und Oberflächenschutz von Metallen*. Berlin, J. Springer 1939.

n keiner Weise erbracht, daß der Grundvorgang der Korrosion, auch unter einheitlichen Bedingungen, elektrochemisch abläuft.

F. TÖDT³⁾ hat zwei Arbeiten veröffentlicht, in denen er in Anlehnung an verschiedene frühere Forschungen vor allen Dingen den Nachweis erbracht hat, daß für die Korrosion in annähernd neutralen Elektrolyten nicht die Leichtigkeit der Wasserstoffentwicklung, also etwa die kathodische Überspannung maßgebend sei, wie man das früher in Anlehnung an die Versuche in Säuren anzunehmen geneigt war, sondern daß der kathodische Vorgang hierbei die Sauerstoffreduktion sei⁴⁾. In der Hauptsache wird damit die Korrosionsgeschwindigkeit durch die Konzentrationspolarisation des Sauerstoffs und durch die Sauerstoffzufuhr bestimmt. In diesen Arbeiten von F. TÖDT finden sich auch Angaben, die geeignet scheinen, jene Frage nach dem Mechanismus der Korrosion durch einen unmittelbaren Befund aufzuklären. Er teilt nämlich mit — allerdings ohne Angabe von Zahlen — daß der Gewichtsverlust des Cadmiums in stark mit Natriumacetat gepufferter verdünnter Essigsäure („Standard-Acetat“, $p_H = 4,62$), das mit einem Kupferstück metallisch verbunden ist, proportional der Oberfläche des Kupfers ist, wenn die Bedingungen der Sauerstoffzufuhr konstant gehalten werden. Das würde heißen, daß das Cadmium überhaupt keine kathodische, sondern nur eine anodische Funktion übernimmt. Im Gegensatz dazu sei der Angriff des Eisens in einem neutralen Elektrolyten, wenn es mit einem edleren Metall verbunden ist, bei konstanten Bedingungen der Sauerstoffzufuhr proportional der Summe der Oberflächen der beiden Metallstücke.

Der Verfasser hat kürzlich Gelegenheit gehabt, die letzte Behauptung für das Eisen recht genau zu bestätigen, allerdings unter der Voraussetzung, daß die Störung durch die Wasserlinie vermieden wird⁵⁾. Auf die Notwendigkeit der Einhaltung dieser letzten Bedingung hat schon U. R. EVANS hingewiesen⁶⁾, wenn auch ohne eine eingehendere theoretische Begründung. Bei dem grundsätzlichen Charakter des Befundes von F. TÖDT an Cadmium für die Korrosion überhaupt erschien es wünschenswert, ihn auch unmittelbar experimentell zu bestätigen bzw. zu kontrollieren.

Die Versuche wurden in Anlehnung an die Arbeit von F. TÖDT mit einer noch stärker gepufferten Essigsäure (0,5% $C_2H_4O_2$, 8% $NaC_2H_3O_2$, $p_H = 5,41$) durchgeführt. Es wurde für einen höheren p_H -Wert gesorgt, weil

³⁾ F. TÖDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 586, 853.

⁴⁾ Hierbei können anodische und kathodische Oberflächenteile zeitlich über die Oberfläche des Metalles wandern. Vgl. F. TÖDT, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 586, 853; C. WAGNER u. W. TRAUD, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44** (1938), 391.

⁵⁾ G. MASING, erscheint demnächst im Arch. f. Eisenhüttenwesen.

⁶⁾ Vgl. Anm. ²⁾, S. 535 und 536.

man die Sicherheit haben wollte, daß die naheliegende Störung durch eine Wasserstoffentwicklung möglichst vermieden wurde, und zwar mindestens ebenso sicher wie in den Versuchen von F. TöDT. Die Erfahrungen bei den Korrosionsversuchen mit Eisen lenkten die Aufmerksamkeit sehr bald auf die Wasserlinie.

Zur Einhaltung konstanter geometrischer Bedingungen wurde, wie beim Eisen, so verfahren, daß bei den in kleinen flachen Gläsern durchgeführten Versuchen jeweils zwei Plättchen gleicher Größe ($3 \times 7 \text{ cm}^2$, eingetaucht bis zur Tiefe von etwa 3 cm) benutzt wurden, von denen entweder beide aus Cadmium, oder die eine aus Kupfer oder Platin bestand. Eine Variation der Größe der Kupferplatte läßt sich kaum durchführen ohne die Bedingungen der Sauerstoffzufuhr im Versuchsgefäß zu stören. Bei Versuchen dieser Art wurden schwankende Ergebnisse erhalten, die sich bei stärkerer Extrapolation im Sinne von F. TöDT vielleicht deuten ließen, in allen Fällen jedoch auf eine gewisse Selbstauflösung des Cadmiums schließen ließen, deren Umfang schwankend und deren Ursache nicht klar war.

Tabelle 1 zeigt einige Versuchsergebnisse, bei denen die Wasserlinie nicht abgedeckt worden war⁷⁾. Wie man sieht, tritt auch bei Paaren von

Tabelle 1
Korrosion von Cadmium bei nicht abgedeckter Wasserlinie

Versuch Nr.	Zeitdauer in Stunden	Gewichtsverlust des Cadmiums in mg insgesamt		
		Cd-Cd	Cd-Cu	Cd-Pt
1	23	15,2	19,0	20,4
2	20	23,5	33,35	54,9
		22,8	36,85	50,5
3	18	28,5	32,5	38,5
		28,3	37,15	35,5

zwei Cadmiumplättchen ein Angriff ein, wie man, im Grunde genommen, auch zu erwarten hatte, da es ja sehr unwahrscheinlich ist, daß Cadmium ohne metallische Verbindung mit einem edleren Metall gar keinen Angriff zeigen sollte. Der Gewichtsverlust des Cadmiums ist größer, wenn die zweite Platte aus Kupfer oder aus Platin ist. Tabelle 2 zeigt indes, daß dieser Effekt nur auf die Wirkung der Wasserlinie zurückzuführen ist wie beim Eisen. Bei mit Paraffin abgedeckter Wasserlinie sind die Gewichtsverluste innerhalb ziemlich weiter Fehlergrenzen unabhängig von dem Material des zweiten Plättchens. Die Verhältnisse liegen hier also genau so wie beim Eisen. Eine Kupfer- oder Platinplatte ersetzt in vollem Umfange

⁷⁾ Es sind jeweils nur die Ergebnisse eines Versuches, die zu gleicher Zeit und am gleichen Ort gewonnen wurden, miteinander vergleichbar, da ohne Thermostat gearbeitet wurde.

Tabelle 2
Korrosion des Cadmiums bei beiderseits abgedeckter Wasserlinie

Versuch Nr.	Zeitdauer in Stunden	Gewichtsverlust des Cadmiums in mg insgesamt		
		Cd-Cd	Cd-Cu	Cd-Pt
1	44	36,1	35,1 35,0	40,3 40,9
2	16	17,6 15,7	17,4 17,1 17,5	
3	20,5	16,7	16,7	20,4
4	14,5	16,2	14,8	18,0
5	15,5	19,7	15,8	17,2
		13,1	15,8	17,6
		17,6	15,4	18,5

eine Cadmiumplatte. Dieses Ergebnis kann nur so gedeutet werden, daß das Cadmium sich bei der Korrosion genau ebenso wie das Platin oder das Kupfer als Kathode verhält. Das entsprechende Verhalten des Eisens stellt also nicht etwa einen Ausnahmefall dar, der etwa auf die Oxydbelegung des Eisens zurückzuführen ist, sondern kehrt beim Cadmium in schwach saurer Lösung wieder.

Wird nur die eine Platte mit Paraffin abgedeckt (Tabelle 3), so überzeugt man sich, daß die Abweichung von der Konstanz der in Lösung

Tabelle 3
Korrosion des Cadmiums mit teilweise (p) paraffinierter Wasserlinie

Versuch Nr.	Zeitdauer in Std.	Cd-Cd _p	Gewichtsverlust des Cadmiums in mg insgesamt			
			Cd _p -Cu	Cd-Cu _p	Cd-Pt _p	Cd _p -Pt
1	63	55,4 58,7	77,2 77,3	56,4 54,1	60,7 64,0	73,7 72,3
2	15	14,9	22,7 20,3	17,6 19,3	18,3	16,4

gegangenen Gesamtmenge in groben Umrissen nur auf die Wasserlinie des Kupfers, nicht aber auf diejenige des Cadmiums zurückzuführen ist, genau wie das beim Eisen der Fall ist. Auch die Ursachen für dieses Verhalten werden dieselben sein; das heißt, an der Wasserlinie entsteht im Elektrolyten ein Potentialgefälle, das dort einen höheren Potentialwert bedingt. Diese Potentialverschiebung ist in erster Linie durch die Leitfähigkeit des Elektrolyten bestimmt. Die dort noch bestehende Stromstärke hängt von der Polarisation des Sauerstoffs am Metall ab, die eine spezifische Eigenschaftsgröße eines jeden Metalls ist. Am Cadmium muß sie größer als am Kupfer sein. Außerdem können am Cadmium an der Wasserlinie noch besondere Einflüsse, ähnlich wie am Eisen wirksam werden⁵⁾.

Es zeigte sich, daß die Versuche besser reproduzierbar sind, wenn nicht nur die Wasserlinie, sondern auch alle Kanten und Ecken der Probe abgedeckt werden, wie Tabelle 4 lehrt. Vermutlich wirken sich an den Ecken und Kanten Konvektionsströmungen besonders stark aus.

Tabelle 4

Korrosion des Cadmiums bei abgedeckten Kanten und Wasserlinie
Versuchsdauer 21 Stunden

Gewichtsverlust des Cadmiums in mg insgesamt		
Cd-Cd	Cd-Cu	Cd-Pt
28,2	26,1	27,9
28,6	27,2	28,5

Das Verhalten sowohl des Cadmiums als auch des Eisens läßt sich natürlich so formulieren, daß dort der gesamte herandiffundierte Sauerstoff verbraucht wird, wobei sich über den Mechanismus dieses Verbrauches nichts aussagen läßt. Grundsätzlich kann er sowohl elektrochemisch als auch rein chemisch verlaufen. Erst wenn wir die Annahme machen, daß die Korrosion elektrochemisch verläuft, hat es einen Sinn, Rückschlüsse über das Verhalten des Eisens als Kathode zu ziehen.

Wie U. R. EVANS und seine Mitarbeiter⁸⁾ gezeigt haben, ist bei der Korrosion einer teilweise in einen neutralen Elektrolyten tauchenden Eisenplatte in Tiefen wenige Zentimeter unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche überhaupt kein Sauerstoff mehr nachzuweisen. Er wird teilweise am Eisen und teilweise innerhalb der Lösung bei der Oxydation der zweiwertigen Eisenionen zu dreiwertigen völlig verbraucht. Die Verhältnisse werden sich in dieser Beziehung vielleicht nicht sehr wesentlich ändern, wenn die Wasserlinie durch Paraffin abgedeckt worden ist. Auch in diesem Falle werden die tiefer liegenden Teile der Eisenplatte kaum eine Sauerstoffzufuhr haben. Deshalb kann auf Grund von Versuchen, bei denen die Metallstücke nur teilweise in den Elektrolyten tauchen oder allgemeiner senkrecht stehen, nicht ohne weiteres der von F. TÖDT gezogene Schluß abgeleitet werden, daß bei der Korrosion das Eisen sich praktisch auf seiner ganzen Oberfläche als Kathode verhält. F. TÖDT hat seine Versuche nur sehr kurz beschrieben und nichts über die Anordnung seiner Versuchsstücke mitgeteilt. Da er mit Drähten gearbeitet hat, ist anzunehmen, daß sie im Elektrolyten senkrecht angeordnet waren. Bei horizontaler Anordnung der Probestücke bedarf die Frage der Größe der Kathodenflächen beim Eisen einer erneuten und

⁸⁾ Vgl. Anm. ²⁾, S. 176ff.

unabhängigen Prüfung. W. J. MÜLLER und Mitarbeiter⁹⁾ haben auf Grund ihres Flächenbedeckungsgesetzes bei Versuchen mit horizontalen Proben in Übereinstimmung mit F. TÖDT die jeweils auf dem Eisen vorhandenen anodischen Stellen nur auf wenige Prozente geschätzt. Das Verhalten des Eisens bei senkrechter Anordnung bedarf jedoch einer weiteren Klärung.

Würde die Korrosionsgeschwindigkeit des mit einem edleren Metall leitend verbundenen Cadmiums tatsächlich proportional der Oberfläche des ersteren sein, so würde das heißen, daß Cadmium überhaupt nicht fähig ist, den Sauerstoff unter den gegebenen Bedingungen kathodisch zu reduzieren. Bei dem niedrigen Wert des Normalpotentials des Cadmiums von $\sim -0,40$ Volt wäre das ein äußerst unwahrscheinliches Ergebnis, das durch die hier mitgeteilten Versuche in der Tat widerlegt wird. Es ist anzunehmen, daß bei den Versuchen von F. TÖDT besondere Bedingungen bestanden haben, die das von ihm gefundene Ergebnis verursacht haben, über deren Natur nichts ausgesagt werden kann.

Bei anderen Metallen sind grundsätzlich ähnliche Verhältnisse wie beim Cadmium und beim Eisen zu erwarten. Diese Metalle werden, sofern sie genügend unedel sind und also den zufließenden Sauerstoff bis zum Sättigungsstrom zu polarisieren vermögen, so daß für die kathodische Stromdichte lediglich die Konzentrationspolarisation des Sauerstoffs, nicht aber mehr die chemische Polarisation maßgebend wird, einfach den gesamten an ihre Oberfläche gelangenden Sauerstoff verbrauchen. Sofern sie edler sind, wird der Sauerstoffverbrauch durch die chemische Polarisation des Sauerstoffs begrenzt sein.

Die Untersuchung anderer Metalle in den genannten Zusammenhängen ist eingeleitet.

Zusammenfassung

In stark gepufferter Essigsäurelösung wird Cadmium, das mit Kupfer oder Platin metallisch bei senkrechter Anordnung der Metallplättchen verbunden ist, bei abgedeckter Wasserlinie proportional der Summe der Oberflächen des Cadmiums und des anderen Metalls angegriffen. Es verhält sich hierbei wie das Eisen.

Ich danke der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Apparaten.

⁹⁾ Vgl. z. B. W. J. MÜLLER, Die Bedeckungstheorie der Passivität der Metalle und ihre experimentelle Begründung. Verlag Chemie, Berlin 1934.

Göttingen, Institut für allgemeine Metallkunde der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Juli 1943.

Beiträge zur Chemie des Germaniums. XIX. Mitteilung¹⁾
Über die Polymorphie des Germaniumdioxys

Von ROBERT SCHWARZ und EDITH HASCHKE

Im Jahre 1924 haben J. H. MÜLLER und H. R. BLANK²⁾ gefunden, daß durch langsames Eindampfen einer wäßrigen Lösung von Germaniumdioxid und nachträgliches mehrstündiges Erhitzen des Rückstandes auf 380° eine gewisse Menge (maximal 15%) des normalen hexagonalen Dioxys in eine wasserunlösliche neue Modifikation umgewandelt werden kann. In einer in Gemeinschaft mit E. HUF³⁾ durchgeführten eingehenden Untersuchung über das Germaniumdioxid konnte diese Angabe von uns bestätigt werden. Es gelang allerdings auf dem angegebenen Wege bestenfalls, 5% der unlöslichen Form zu erhalten. Wir hatten dann weiterhin festgestellt, daß weder durch dilatometrische noch durch thermische Analyse ein Umwandlungspunkt des hexagonalen Dioxys zu finden ist und daß verschieden hoch geglühte Präparate stets identische Debyeogramme liefern. Die Polymorphieerscheinung ist also beim Germaniumdioxid zunächst noch recht undurchsichtiger Natur.

Daß die auf dem eigenartigen Wege erhaltene unlösliche — im übrigen grau aussehende — Form in der Tat eine neue polymorphe Modifikation darstellt, wurde durch die von uns aufgenommenen Debyeogramme, ganz besonders aber durch eine eingehende kristallographische Untersuchung von V. M. GOLDSCHMIDT sichergestellt. Der letztere hat an einem von uns dargestellten Präparat die Kristallstruktur als zum Rutiltypus gehörend bestimmt: $a = 4,39$; $c = 2,86$ [gegenüber der hexagonalen Form mit $a = 4,98$; $c = 5,64^4)$]. Wir verweisen im übrigen auf die in der Arbeit von R. SCHWARZ und E. HUF abgebildeten Debyeogramme der beiden polymorphen Oxydformen.

Als nun kürzlich für einen besonderen Zweck eine neue Probe der Rutiltypusmodifikationen des GeO_2 hergestellt werden sollte, wollte dies durchaus nicht gelingen. Wie üblich wurde eine molekulardisperse gesättigte Lösung (sie ist etwa 0,4%ig) in einer Platinschale sehr langsam — d. h. auf einem Wasserbade von 60–70° — eingedampft und der Rückstand 4 Stunden auf 380° erhitzt. Dieser wurde dann erneut mit doppelt dest. Wasser

¹⁾ XVIII vgl. R. SCHWARZ u. H. SCHOLZ, Ber. dtsch. chem. Ges. **74** (1941), 1676.

²⁾ J. H. MÜLLER u. H. R. BLANK, J. Amer. chem. Soc. **46** (1924), 2358.

³⁾ R. SCHWARZ u. E. HUF, Z. anorg. allg. Chem. **203** (1931), 188.

⁴⁾ V. M. GOLDSCHMIDT, Z. physik. Chem., Abt. B **17** (1932), 172.

geschüttelt, wobei der größte Teil in Lösung ging. Der ungelöste Teil wurde abfiltriert, getrocknet und röntgenographisch untersucht. Das Debyeogramm war mit dem Ausgangsmaterial völlig identisch, entsprach also der hexagonalen Modifikation (Quarztypus). Nachdem der Versuch des öfteren mit negativem Erfolg durchgeführt worden war, blieb nur noch die Annahme übrig, daß das Mißlingen vielleicht, weil das Präparat und das Wasser sehr rein gewesen waren, auf eine besonders stark ausgeprägte Verzögerungserscheinung zurückzuführen wäre. Von dem Gedanken ausgehend, daß man Verzögerungserscheinungen gelegentlich wirksam mit sogenannten Mineralisatoren bekämpfen kann, wurde folgendermaßen verfahren:

Das langsam eingedampfte, bei 380° geglühte GeO_2 wurde mit einer gesättigten Lösung von Ammoniumfluorid durchfeuchtet und dann nochmals für 4 Stunden auf dieselbe Temperatur erhitzt. Die Röntgenaufnahme zeigte, daß das Gitter sich verändert hatte, die Umwandlung aber noch nicht quantitativ verlaufen war. Das Präparat wurde deshalb ein zweites Mal mit dem Mineralisator durchfeuchtet und erneut auf 380° erhitzt. Hierbei trat die vollkommene Umwandlung in die graue unlösliche Modifikation ein, dessen Gitter mit dem eines zu Vergleichszwecken aufgenommenen Rutils vollkommen identisch war.

Um festzustellen, ob auch unterhalb 380° eine Umwandlung in die graue Modifikation stattfindet, wurde das langsam eingedampfte GeO_2 je 2mal mit Ammoniumfluorid 4 Stunden im elektrischen Ofen bei 300 , 320 , 340 und 360° erhitzt. Es ergab sich aber, daß in keinem Falle eine Umwandlung erfolgt war.

Bemerkenswerterweise ist auch die durch einen Mineralisator beschleunigte Umwandlung der hexagonalen Form durchaus von der primären Behandlung und der durch sie bedingten Abscheidungsform abhängig; denn wenn man das hexagonale GeO_2 mit einer gesättigten Ammoniumfluoridlösung durchfeuchtet und dann auf 380° erhitzt, so erfolgt keine Umwandlung. Auch mehrfache Wiederholung der Operation oder Erhitzen auf höhere Temperatur bleibt wirkungslos. Nur aus dem gelösten Dioxid entsteht beim langsamen Eindampfen jene blättchenförmige Vorstufe, die sich in reinstem Zustand offenbar nicht oder nur äußerst schwierig, bei Anwesenheit gewisser Verunreinigungen oder aber eines Mineralisators wie Ammoniumfluorid oberhalb 380° in die zweite Modifikation umzulagern vermag.

Offenbar ist also das Dimorphieverhältnis nicht so beschaffen, daß die hexagonale Form die Tieftemperatur-, die tetragonale die Hochtemperaturmodifikation mit einem Umwandlungspunkt gegen 375° ist. Vielmehr dürfte die hexagonale Form an sich auch bei hohen Temperaturen bis zum Schmelzpunkt stabil und nur unter besonderen Bedingungen oberhalb 375° einer Umlagerung fähig sein.

Zusammenfassung

Die Umwandlung der normalen hexagonalen wasserlöslichen Modifikation des Germaniumdioxys in die wasserunlösliche graue Modifikation vom Rutiltypus unterliegt sehr starken Verzögerungserscheinungen und bleibt bei sehr reinen Präparaten unter Umständen vollkommen aus. Es wurde gefunden, daß man in Gegenwart von Ammoniumfluorid eine schnelle Umwandlung bewirken kann. Voraussetzung ist allerdings auch hier, daß das hexagonale Dioxyd in einer blätterigen Form vorliegt, wie sie beim sehr langsamen Eindampfen einer wäßrigen Lösung in einer Platinschale erhalten wird. Erhitzt man diese Form mit einer gesättigten wäßrigen Ammoniumfluoridlösung durchfeuchtet auf mindestens 380°, so erfolgt die Umwandlung in die Rutilmodifikation des Germaniumdioxys.

Königsberg (Pr.), Chemisches Institut der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 31. Juli 1943.

Zur Lichtabsorption der polycyclischen innerkomplexen Verbindungen

4. Nickelkomplexe

Von Á. v. KISS und R. SZABÓ

Mit 10 Abbildungen im Text

Einleitung

Unlängst¹⁾ wurden die Extinktionskurven einiger polycyclischer Kupfer- und Uranylverbindungen ermittelt. Als Fortsetzung dieser Untersuchung wurden die Extinktionskurven von einigen polycyclischen Nickelkomplexen, vorwiegend der Aldiminreihe, bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 m μ gemessen²⁾. Zur Beantwortung der bei den früheren Untersuchungen aufgetretenen Fragen sind die Nickelkomplexe wegen ihrer Stabilität und wegen der charakteristischen Extinktionskurve des Nickelions besonders geeignet. Weiterhin ergibt ein Vergleich des Versuchsmaterials der beiden Arbeiten, wie der Unterschied im Elektronenaufbau des Kupfer(II)- und Nickelions die Extinktionskurve der Komplexe beeinflusst.

¹⁾ Á. v. KISS, G. BÁCSKAI u. P. CSOKÁN, J. prakt. Chem. (2) **160** (1942), 1. — Á. v. KISS u. G. NYIRI, Z. anorg. allg. Chem. **249** (1942), 340.

²⁾ Die Versuche hat während ihrer Doktorarbeit R. SZABÓ auf Veranlassung von KISS ausgeführt und einen Teil ihrer Arbeit in ungarischer Sprache bereits publiziert: Dissertation Szeged 1942. Die Untersuchungen wurden seither fortgesetzt und in verschiedenen Richtungen ergänzt.

Bezüglich der experimentellen Einrichtung und der Meßmethode verweisen wir auf die früheren Arbeiten. Die Komplexe wurden allgemein nach den Vorschriften von PFEIFFER³⁾ dargestellt. Da auch die von PFEIFFER nicht dargestellten Komplexe in ähnlicher Weise leicht zu erhalten sind, sehen wir von der Angabe der Darstellungsvorschriften ab. Die benutzten Lösungsmittel wurden nach WEIGERT⁴⁾ gereinigt. Die Reinheit der Komplexe bzw. die Konzentration der Lösungen wurden analytisch kontrolliert.

Die Extinktionskurven

Die gemessenen, durch $\log \epsilon$ und Wellenlängen in $m\mu$ definierten Extinktionskurven¹⁾ sind in den Abb. 1—10 abgebildet. Einige Extinktionskurven sind längs der Ordinatenachse verschoben.

Um vergleichbare Daten zu erhalten, wurden die Extinktionskurven allgemein in Äthylalkohol aufgenommen. Wird das Lösungsmittel nicht erwähnt, so beziehen sich die Versuchsdaten auf äthylalkoholische Lösung. Bei den in Äthylalkohol nicht löslichen Verbindungen wurden Chloroform oder Wasser als Lösungsmittel benützt. Zur Beantwortung des Lösungsmiteleinflusses wurden einige Extinktionskurven auch in Benzin, Benzol und Pyridin aufgenommen.

Die breite Bande des hydratisierten Nickelions $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ (I) zeigt bei 660 und 720 $m\mu$ zwei flache Maxima (Abb. 1, Kurve 1). Die Bande an der Grenze des Sichtbaren hat ihr Maximum bei 395 $m\mu$ und eine Ausbuchtung bei 450 $m\mu$. Das Minimum liegt bei 500 $m\mu$. Zwischen 350 und 220 $m\mu$ ist die Lösung stark durchlässig.

Beim Nickeltetramminion $\text{Ni}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ (II) werden die zwei Banden erhöht und die erste stark nach den kurzen Wellen verschoben (Abb. 2, Kurve 2). Diese Extinktionskurve ist stark von der Ammoniakkonzentration abhängig. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag ausführlicher besprochen werden.

Die wäßrige Lösung des Äthylendiamin-nickelions (III) hat eine ähnliche Extinktionskurve (Abb. 1, Kurve 3) mit Bandenmaxima bei 540 und 350 $m\mu$.

Die wäßrige Lösung von Glykokoll-nickel (IV) hat eine breite, niedrige Bande bei 600 und eine schmale höhere bei 364 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 250 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 4).

Salicylaldehyd-nickel (V) hat zwei niedrigere bzw. eine höhere Bande bei 365 und 300 bzw. 255 $m\mu$ (Abb. 1, Kurve 6). Bei 460 und 410 $m\mu$ sind zwei Nebenmaxima zu beobachten. Durch Chloroform wird die erste und dritte Bande erniedrigt und die zweite erhöht (Abb. 1, Kurve 7).

Salicylaldimin-nickel (VI) hat drei scharfe Banden bei 405, 325 und 255 $m\mu$, deren Höhe nach den kurzen Wellen zunimmt (Abb. 2, Kurve 2). Zwischen 600 und 480 $m\mu$ liegt eine breite, niedrige Bande. Durch Chloroform wird die ganze Extinktionskurve erhöht und etwas nach den langen Wellen verschoben (Abb. 2, Kurve 3).

Salicylaldehydmethylimin-nickel (VII) hat bei 385, 325 und 255 $m\mu$ drei schmale Banden, deren Intensität nach den kurzen Wellen zunimmt (Abb. 10, Kurve 2).

³⁾ P. PFEIFFER u. Mitarbeiter, J. prakt. Chem. (2) **129** (1931), 163; **149** (1937), 217; **150** (1938), 261; **153** (1939), 300; Liebigs Ann. Chem. **503** (1933), 84.

⁴⁾ F. WEIGERT, Optische Methoden der Chemie. Akad. Verlagsges. Leipzig 1927, S. 212.

Salicylaldehydäthylimin-nickel (VIII) hat zwischen 620 und 500 $m\mu$ eine beinahe gleiche Extinktion (Abb. 2, Kurve 5). Bei 325 und 255 $m\mu$ sind zwei scharfe Banden und bei 380 $m\mu$ liegt ein verwischtes Nebenmaximum.

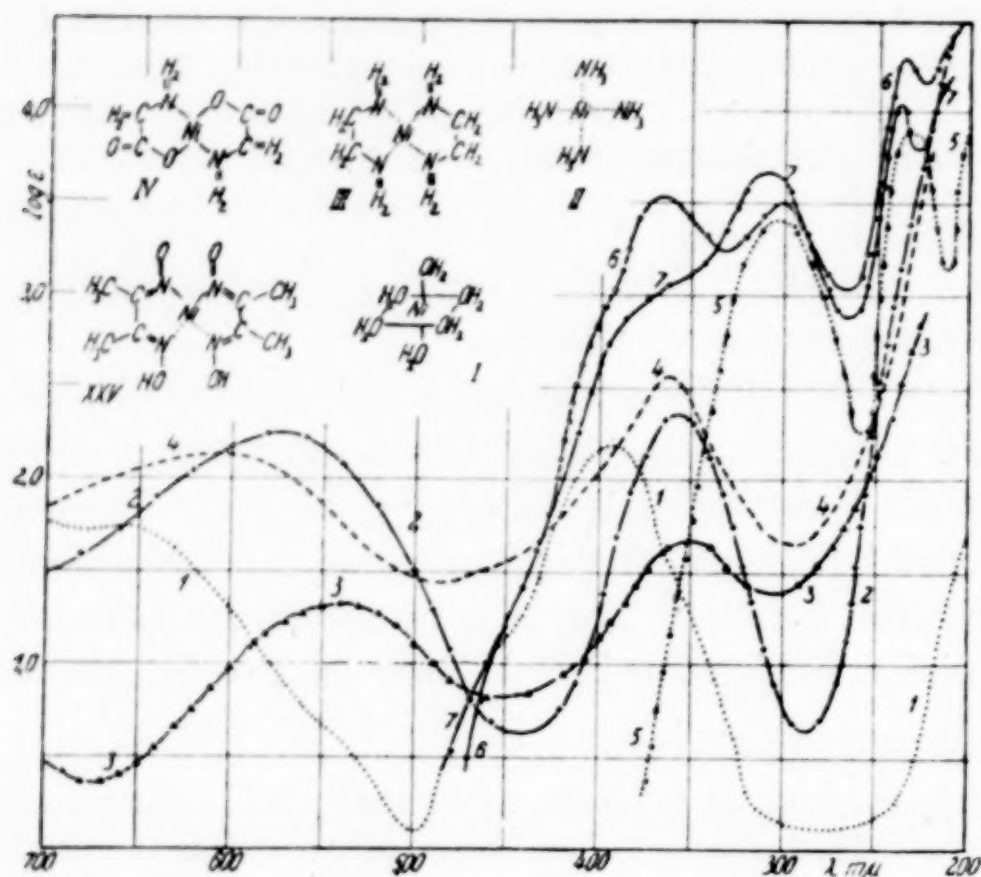


Abb. 1.

Kurve 1: $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2$ in H_2O . Kurve 2: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ in 2,0 Mol NH_3 . Kurve 3: Äthylendiimin-nickel in 2,43 Mol Äthylendiimin. Kurve 4: Glykokoll-nickel in H_2O , alle vier Kurven um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 5: Salicylaldehyd in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 6: Salicylaldehyd-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 7: Dasselbe in CHCl_3 . I: Formel von $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. II: Formel v. $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. III: Formel von Äthylendiimin-nickel. IV: Formel von Glykokoll-nickel. XXV: Formel von Dimethylglyoxim-nickel (vgl. Abb. 9, Kurve 4).

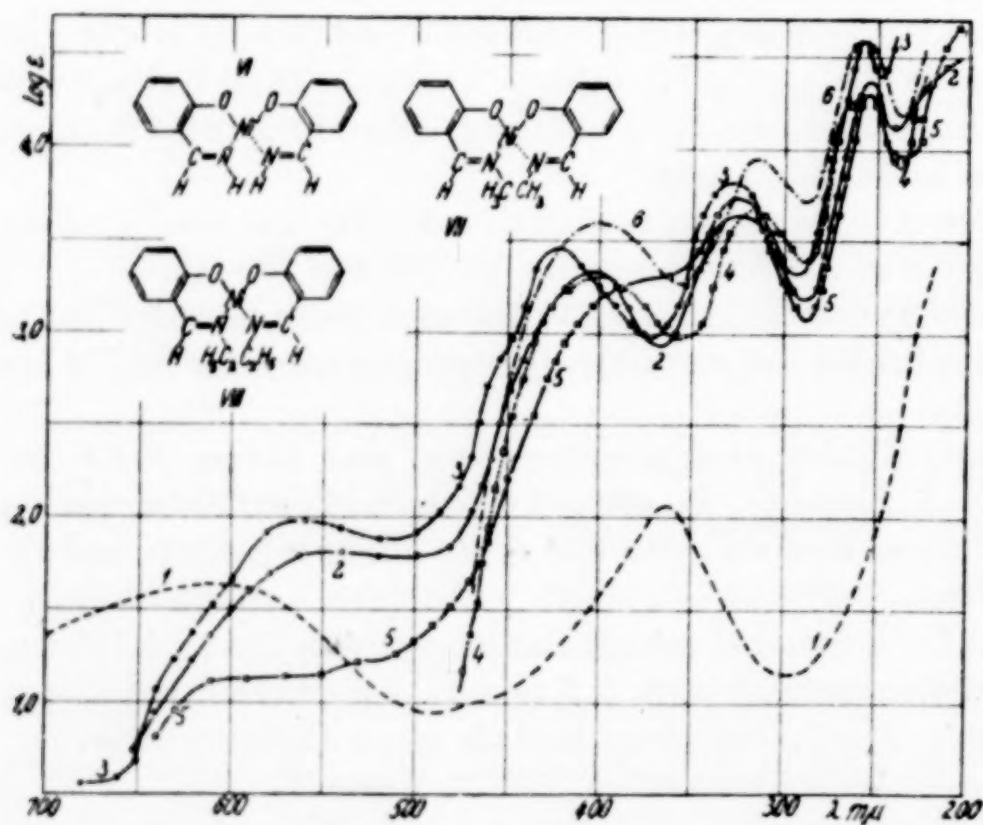


Abb. 2.

Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Salicylaldehyd-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: Dasselbe in CHCl_3 . Kurve 4: Salicylaldehydäthylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 5: Salicylaldehydäthylendiimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 6: Dasselbe berechnet. VI: Formel von Salicylaldehyd-nickel. VII: Formel von Salicylaldehydmethylimin-nickel. VIII: Formel von Salicylaldehydäthylimin-nickel.

Salicylaldehydpropionimid-nickel (IX) hat drei scharfe Banden bei 390, 324 und 255 $m\mu$ (Abb. 3, Kurve 3).

Salicylaldehydäthylendiimin-nickel (X) hat drei scharfe Banden bei 400, 328 und 245 $m\mu$, deren Höhe nach den kurzen Wellen zunimmt (Abb. 5, Kurve 3). In der Gegend von 540 $m\mu$ liegt eine breite, verwischte Bande. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve etwas nach den langen Wellen verschoben, weiterhin im Ultraviolett

die zwei letzten Banden stark erniedrigt (Abb. 5, Kurve 4). Bei 450 $m\mu$ erscheint ein Nebenmaximum. Durch Pyridin werden die zwei ersten Banden erniedrigt und nach den kurzen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurve 6). Durch Aceton wird die Extinktionskurve etwas erhöht und nach den langen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurve 5). Durch Benzol wird die Extinktionskurve stark erhöht und die zwei ersten Banden nach den langen Wellen verschoben (Abb. 5, Kurve 7).

Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XI) hat vier Banden bei 475, 370, 300 und 255 $m\mu$ (Abb. 3, Kurve 6). Bei 570 $m\mu$ ist ein Nebenmaximum zu beobachten. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve ohne Strukturänderung etwas nach den langen Wellen verschoben (Abb. 3, Kurve 7).

Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-nickel (XII) hat eine verwischte, niedrige bzw. zwei höhere scharfe Banden bei 550 und 460 bzw. bei 335 und 260 $m\mu$ (Abb. 4, Kurve 3).

Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin-nickel (XIII) hat zwischen 700 und 400 $m\mu$ eine allmählich zunehmende Extinktion mit zwei verwischten Banden bei 600 und 450 $m\mu$ (Abb. 4, Kurve 5). Bei 335, 260 und 235 $m\mu$ liegen drei scharfe Banden.

Salicylaldehyd- α -naphthylimin-nickel (XIV) hat in Chloroformlösung eine breite niedrige bzw. zwei höhere schmale Banden bei 630 bzw. 450 und 350 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 240 $m\mu$ (Abb. 4, Kurve 6).

Resorcydaldehydäthylendiimin-nickel (XV) hat drei scharfe Banden bei 385, 322 und 260 $m\mu$ (Abb. 6, Kurve 2). Bei 550 $m\mu$ liegt eine verwischte Bande.

2-Oxy-3-methoxybenzaldimin-nickel (XVI) hat bei 580 und 530 $m\mu$ zwei niedrige breite, bei 410, 330 und 255 $m\mu$ drei hohe scharfe Banden (Abb. 6, Kurve 7).

2-Oxybenzalanilin-nickel (XVII) hat zwei hohe Banden bei 335 und 274 $m\mu$ (Abb. 6, Kurve 4). Bei 450 $m\mu$ liegt ein Nebenmaximum. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve ohne wesentliche Strukturänderung stark erhöht (Abb. 6, Kurve 5). Bei 620 $m\mu$ erscheint eine breite Bande. Durch Benzol wird die Extinktionskurve noch stärker erhöht und die erste Bande im Ultraviolett nach den langen Wellen verschoben (Abb. 6, Kurve 6).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilin-nickel (XVIII) hat eine breite und eine schmale hohe Bande bei 415 und 295 $m\mu$, weiterhin einen aufsteigenden Ast bei 240 $m\mu$ (Abb. 7, Kurve 2). Durch Chloroform werden die beiden Banden erniedrigt (Abb. 7, Kurve 3).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilinamino-nickel (XIX) hat eine gleich strukturierte Extinktionskurve wie XVIII (Abb. 7, Kurve 4).

2-Oxybenzal-2'-oxyanilinpyridin-nickel (XX) hat eine gleich strukturierte, aber höher liegende Extinktionskurve wie XVIII (Abb. 7, Kurve 5).

2-Oxybenzal-3'-oxyanilin-nickel (XXI) hat bei 600 und 500 $m\mu$ zwei breite, flach niedrige, bei 370 und 280 $m\mu$ zwei hohe Banden (Abb. 10, Kurve 4).

2-Oxybenzal-4'-oxyanilin-nickel (XXII) hat zwei verwischte niedrigere bzw. zwei scharfe hohe Banden bei 560 und 450 bzw. bei 350 und 270 $m\mu$ (Abb. 8, Kurve 3).

2-Aminobenzaldehydäthylendiimin-nickel (XXIII) hat bei 470 eine breite bzw. bei 310 eine schmale hohe Bande; bei 360 $m\mu$ liegt eine verwischte Bande (Abb. 8, Kurve 5).

2-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel (XXIV) hat zwischen 650 und 450 eine breite hohe Bande mit drei kleinen Maxima bei 615, 570 und 510 $m\mu$ (Abb. 9, Kurve 2). Bei 385 und 280 $m\mu$ liegen zwei hohe scharfe Banden. Durch Chloroform wird die Extinktionskurve ohne wesentliche Strukturänderung erhöht (Abb. 9, Kurve 3).

Abb. 3

Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben.
 Kurve 2: Salicylaldehydpropionimid in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 Kurve 3: Salicylaldehydpropionimid-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 4: Dasselbe berechnet. Kurve 5: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 6: Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 7: Dasselbe in CHCl_3 .
 IX: Formel von Salicylaldehydpropionimid-nickel.
 XI: Formel von Salicylaldehyd-o-phenylendiimin-nickel.

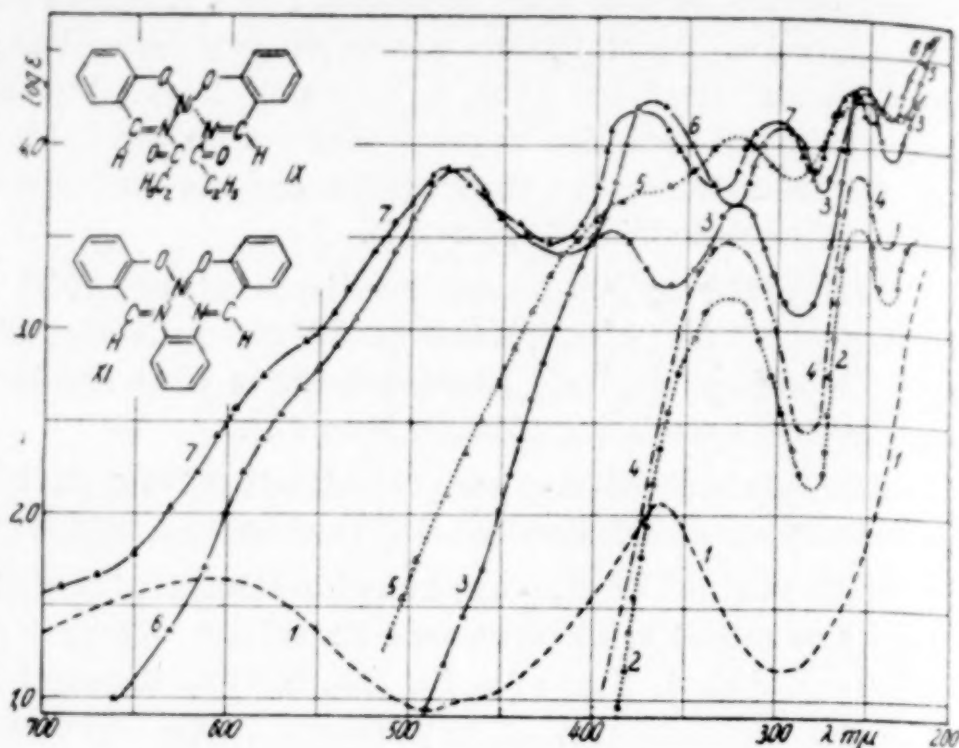


Abb. 4. Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 3: Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 4: Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 5: Salicylaldehyd-1,8-naphthylendiimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 6: Salicylaldehyd- α -naphthylimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. XII: Formel von Salicylaldehyd-m-phenylendiimin-nickel. XIII: Formel von Salicylaldehyd- α -naphthylimin-nickel.

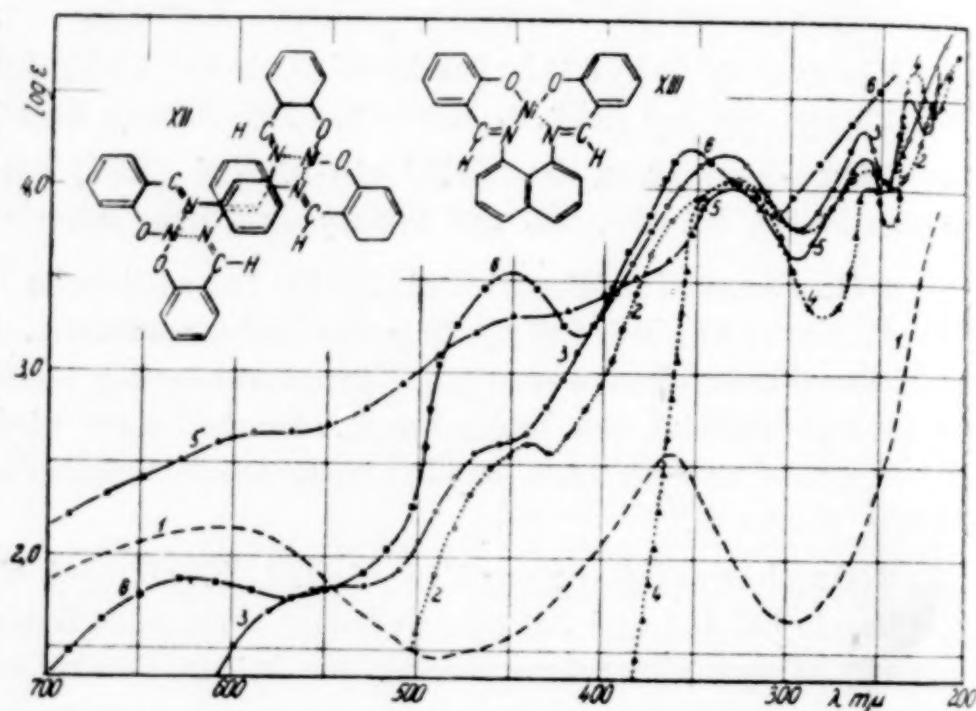
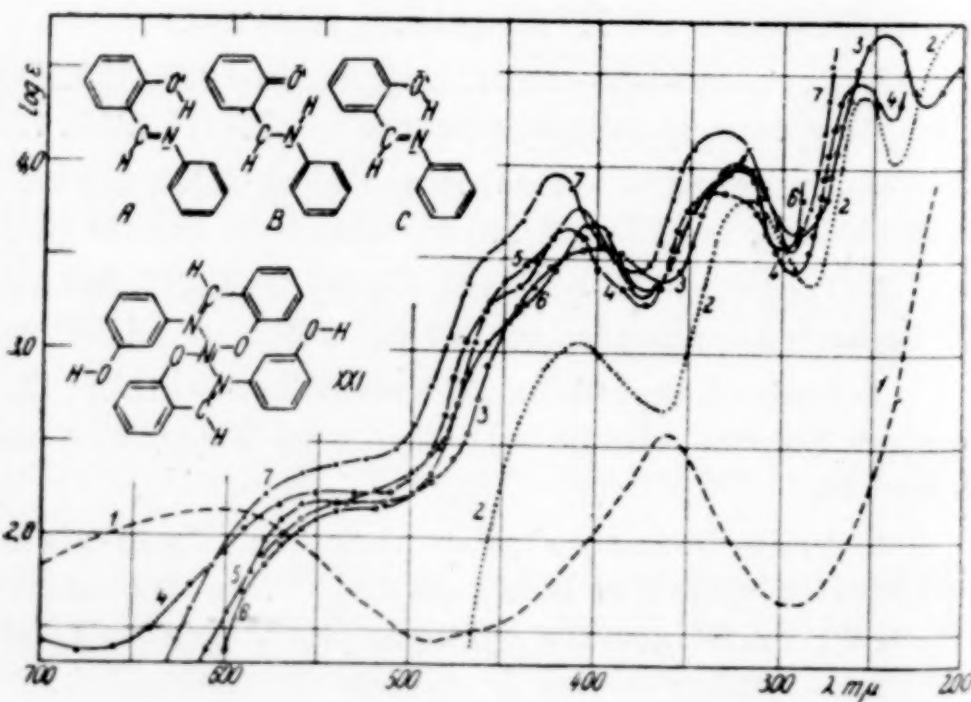


Abb. 5

Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben.
 Kurve 2: Salicylaldehyd-äthylendiimin in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$.
 Kurve 3: Salicylaldehyd-äthylendiimin-nickel in $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Kurve 4: Dasselbe in CHCl_3 . Kurve 5: Dasselbe in Aceton. Kurve 6: Dasselbe in Pyridin. Kurve 7: Dasselbe in Benzol. A, B und C: Protomerie und Elektromerie von 2-Oxybenzalamin. XXI: Formel von 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin-nickel.



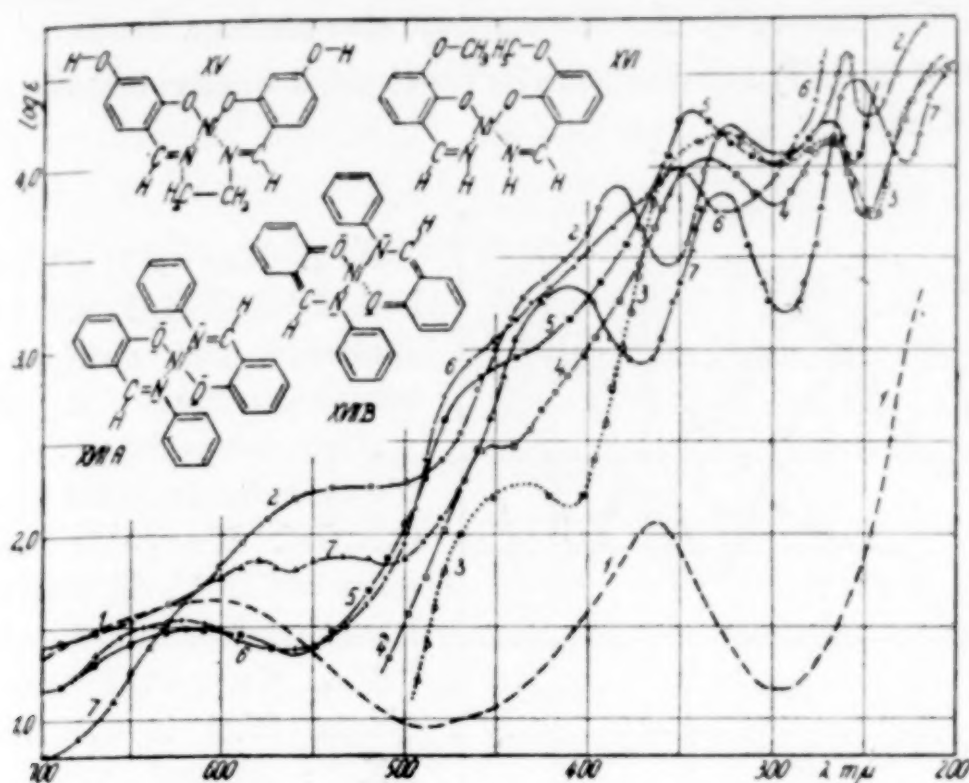


Abb. 6. Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Resorcyaldehydäthylendiimin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 3: 2-Oxybenzalalimin in C_2H_5OH . Kurve 4: 2-Oxybenzalalimin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 5: Dasselbe in $CHCl_3$. Kurve 6: Dasselbe in Benzol. Kurve 7: 2-Oxy-3-methoxybenzalalimin-nickel in C_2H_5OH . XV: Formel von Resorcyaldehydäthylendiimin-nickel. XVI: Formel von 2-Oxy-3-methoxybenzalalimin-nickel. XVIIA u. XVIIIB: Formeln von 2-Oxybenzalalimin-nickel mit benzoiden bzw. chinoiden Grenzformen der Liganden.

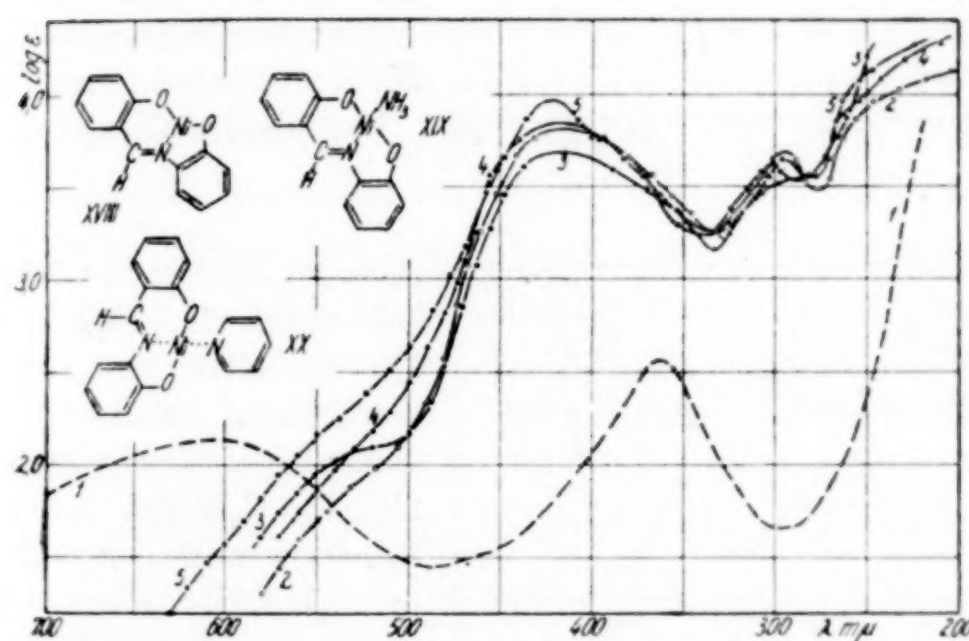


Abb. 7. Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 3: Dasselbe in $CHCl_3$. Kurve 4: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinamino-nickel in C_2H_5OH . Kurve 5: 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinpyridin-nickel in C_2H_5OH . XVIII: Formel von 2-Oxybenzal-2'-oxyanilin-nickel. XIX: Formel von 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinamino-nickel. XX: Formel von 2-Oxybenzal-2'-oxyanilinpyridin-nickel.

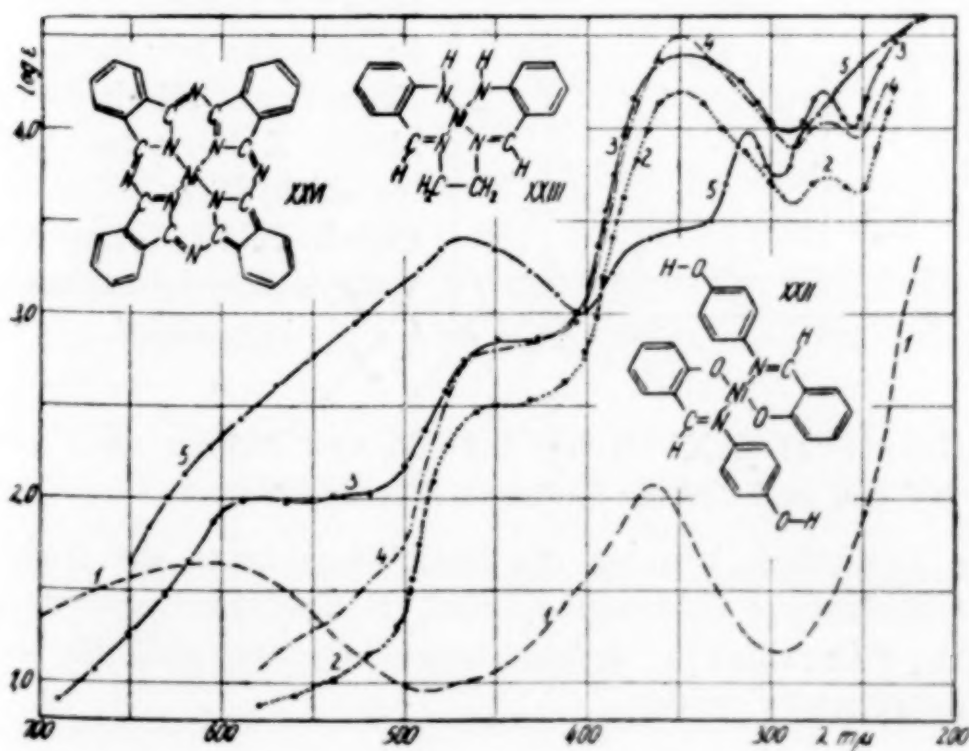


Abb. 8. Kurve 1: Glykokoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin in C_2H_5OH . Kurve 3: 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin-nickel in H_2O . Kurve 4: Dasselbe berechnet. Kurve 5: 2-Aminobenzaldehydäthylendiimin-nickel in C_2H_5OH . XXII: Formel von 2-Oxybenzal-4'-oxyanilin-nickel. XXVI: Formel von Phthalocyanin-nickel (vgl. Abb. 9, Kurve 5).

Dimethylglyoxim-nickel (XXV) hat in Chloroformlösung drei scharfe Banden bei 370, 325 und 260 $m\mu$ (Abb. 9, Kurve 4). Bei 630 $m\mu$ liegt eine niedrige Bande.

Phthalocyanin-nickel (XXVI) hat eine aus vier verwischten Banden bestehende Extinktionskurve (Abb. 9, Kurve 5).

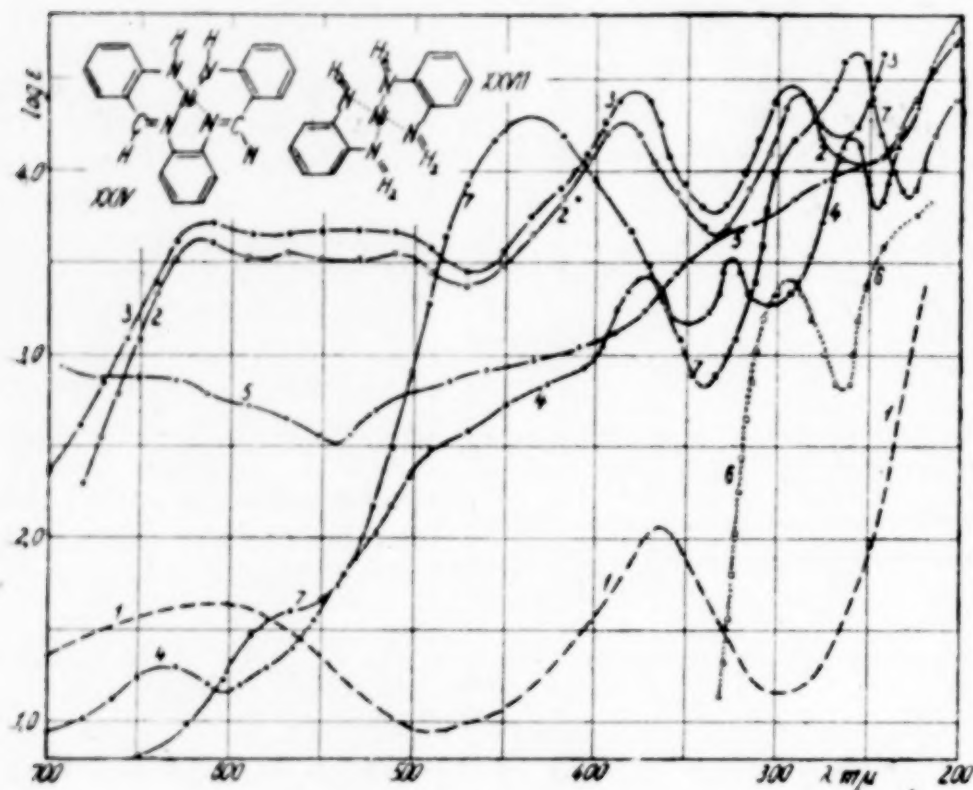


Abb. 9. Kurve 1: Glykoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: 2-

Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 3: Dasselbe in $CHCl_3$. Kurve 4: Dimethylglyoxim-nickel in $CHCl_3$. Kurve 5: Phthalocyanin-nickel in C_2H_5OH . XXIV: Formel von o-Aminobenzaldehyd-o-phenylendiimin-nickel. XVII: Formel von o-Phenylendiamin-nickel.

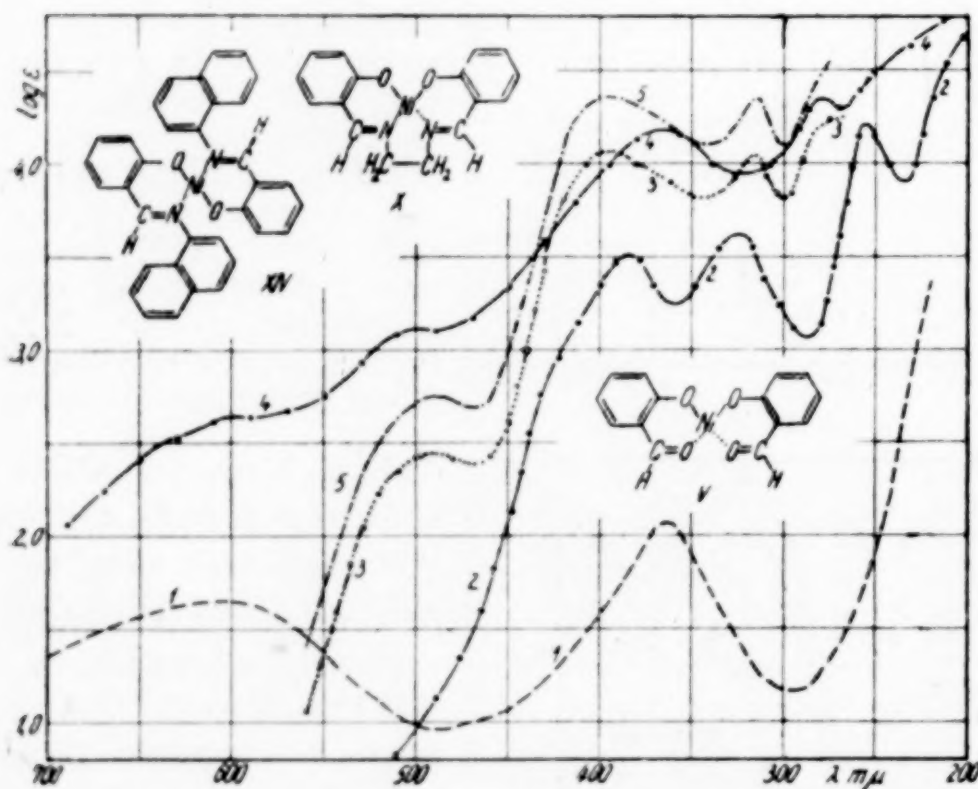


Abb. 10. Kurve 1: Glykoll-nickel in H_2O , um 1,5 Einheiten nach oben verschoben. Kurve 2: Salicylaldehydmethylimin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 3: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin in C_2H_5OH . Kurve 4: 2-Oxybenzal-3'-oxyanilin-nickel in C_2H_5OH . Kurve 5: Dasselbe berechnet. V: Formel von Salicylaldehyd-nickel. X: Formel von Salicylaldehydäthylendiimin-nickel. XIV: Formel von Salicylaldehyd- α -naphthylimin-nickel.

Orthophenylendiimin-nickel (XXVII) hat bei 435 und 255 $m\mu$ zwei hohe Banden (Abb. 9, Kurve 7). Bei 660 und 290 $m\mu$ liegen zwei Nebenmaxima.

Wegen der schwachen Löslichkeit konnten die Extinktionskurven der Nickelkomplexe von folgenden Verbindungen: Orthoaminophenol, Resacetophenonäthylendiimin, Salicylaldehydbenzidin, 8-Oxychinolin, 2-Aminobenzaldehydäthylendiimin und 2-Aminobenzaldimin nicht ausgemessen werden.

Zur Konstitution der Komplexe

Die Strukturformeln der Mehrzahl der untersuchten Komplexe wurden von PFEIFFER³⁾ bestätigt. Nach PFEIFFER ist XII dimer; die übrigen sind monomer. Die Konstitution der von PFEIFFER nicht dargestellten Komplexe ist nach den Analysendaten analog.

Nach PFEIFFER liegen die Liganden der nach der Koordinationszahl 4 aufgebauten polycyclischen Nickelkomplexe in einer Ebene. Die Komplexe VI, X; XI, XXIII und XXV sind diamagnetisch, d. h. sie liegen als eben gebaute Durchdringungskomplexe vor⁵⁾. Bei VI läßt sich auch ein paramagnetischer Zustand herstellen. Dieser wandelt sich allmählich in die diamagnetische Form um. Die paramagnetische Form entspricht einem eben gebauten normalen bzw. einem Durchdringungskomplex mit tetraedrischer Anordnung der Liganden [KLEMM und RADDATZ⁵⁾]. Das Auftreten von normalen und Durchdringungskomplexen ist bereits von LIFSCHITZ⁶⁾ beobachtet worden. Er hat nämlich bei gewissen Nickelverbindungen eine blaue paramagnetische und eine gelbe diamagnetische Form gefunden und konnte diese zum Teil ineinander umwandeln. Der Komplex V ist paramagnetisch [TYSON und ADAMS⁵⁾]. Nach KLEMM wird er vorwiegend als normaler Komplex vorliegen.

Nach Analogien kann auch bei den Komplexen III, V, VII—IX, XI—XXII, XXV—XXVII eine ebene Anordnung der Liganden angenommen werden und sie können als Durchdringungskomplexe angesehen werden. Bei IV, VI—IX, XVI, XVII, XXI und XXII kann eine cis-trans-Isomerie vorkommen. Bei VI haben KLEMM und RADDATZ⁵⁾ eine orangefarbene und eine grüne Form beobachtet, bei der es sich wahrscheinlich um eine cis-trans-Isomerie handelt. Dipolmessungen haben bestätigt, daß die orangefarbene Form die cis-Verbindung ist. Die grüne trans-Form wandelt sich leicht in die orangefarbene cis-Form um. Wir haben die cis-Form in den Händen gehabt und ihre Extinktionskurve ausgemessen.

Die Liganden der Komplexe V—XXVII können in mehreren elektromeren und protomeren Grenzformen vorkommen. Zur Deutung der Lichtabsorption braucht man nur die benzoide und die chinoide Grenzform (Abb. 5, Formeln A und B) und weiterhin die Elektromerie der Benzolringe (Abb. 5, Formeln A und C) zu berücksichtigen. Um Raum zu sparen, wird

⁵⁾ W. KLEMM u. K. H. RADDATZ, Z. anorg. allg. Chem. **250** (1942), 207. — J. LIFSCHITZ u. K. M. DIJKEMA, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **60** (1941), 581. — G. N. TYSON u. S. C. ADAMS, J. Amer. chem. Soc. **62** (1940), 1228. — W. KLEMM, B. JAKOBI u. H. TILK, Z. anorg. allg. Chem. **201** (1931), 21. — L. CAMBI u. L. SZEGÖ, Ber. dtsch. chem. Ges. **64** (1931), 2591.

⁶⁾ J. LIFSCHITZ, J. G. BOS u. K. M. DIJKEMA, Z. anorg. allg. Chem. **42** (1939), 97. — J. LIFSCHITZ u. J. G. BOS, Recueil, Trav. chim. Pays-Bas **59** (1940), 407.

man von der Wiedergabe dieser leicht ableitbaren Grenzformen bei den Liganden der untersuchten Komplexe absehen können.

Bei den Komplexen IV—XXVI unterscheidet man Haupt- und Nebenvalenzbindungen. Geht die Hauptvalenz- (Ion-Ion- bzw. Ion-Dipol-) Bindung in eine Atombindung über, so geben die Sauerstoff- und Stickstoffatome (IV, VI—XXII) bzw. die Stickstoffatome (XXIII—XXVI) die Bindungselektronen. Bei den Komplexen nur mit Nebenvalenzbindungen werden die Bindungselektronen von den Stickstoffatomen geliefert (III und XXVII). Bei I und II kommt eine Ion-Dipolbindung vor. Die Anordnung der Bindungselektronen⁷⁾ der plan aufgebauten Durchdringungskomplexe ist wahrscheinlich $3d^2 4s^2 4p^4$.

Zum Mechanismus der Lichtabsorption

Die Extinktionskurve von I (Abb. 1, Kurve 1) baut sich auf aus der Lichtabsorption der eigenen Elektronen des Nickelions und der koordinativen Bindungselektronen; denn es ist wahrscheinlich, daß die Ion-Dipolbindung der chemischen Hydratation leicht in eine Atombindung übergeht. Nach der Analyse der Extinktionskurven sind beide Banden zusammengesetzt. Wir können aber einstweilen nicht angeben, welche Teilbanden den Anregungen der koordinativen Bindungselektronen bzw. der EigenElektronen des Nickelions zukommen werden. Da die zweite Bande durch Substitutionen weniger verändert wird, wird sie oft der Anregung der EigenElektronen des Nickelions zugeschrieben. Es ist aber wahrscheinlicher, daß beide Banden Teilbanden der beiden Anregungsmöglichkeiten enthalten.

Entsprechend ist der Mechanismus der Lichtabsorption der Verbindungen II—IV. Bei V—XXIV und XXVII gesellt sich noch die Eigenabsorption der aromatischen Liganden hinzu, welche die Extinktionskurve der Komplexe beherrscht und die Eigenabsorption des Nickelions beinahe verdeckt.

Über den Mechanismus der Lichtabsorption der polyzyklischen Komplexe läßt sich kurz folgendes sagen¹⁾: Die aromatischen Liganden haben sowohl im Grund- als auch im angeregten Zustande mehrere elektromere Grenzstrukturen, die miteinander in Resonanz stehen. Im Grundzustand sind die 2-Oxyderivate der aromatischen SCHIFF'schen Basen in der benzoiden und chinoiden Grenzform (Abb. 5, Formeln A und B) vorhanden. Die Lichtabsorption bedeutet die Anregung der in den beiden Grenzstrukturen befindlichen π -Elektronen und die Lösung der C=O- bzw. C=N-Doppelbindungen⁸⁾. Wenn auch in den Komplexen je ein einsames Elektronenpaar

⁷⁾ L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931), 391. — W. KLEMM, Magnetochem. Akad. Verlagsges. Leipzig 1936, S. 188.

⁸⁾ Á. v. KISS u. G. AUER, Z. physik. Chem., Abt. A **189** (1941), 344. — Á. v. KISS, G. BÁCSKAI u. E. VARGA, Acta chem., mineral. physica [Szeged] **1** (1942—1943), 155.

der Stickstoff- bzw. der Sauerstoffatome durch die koordinative Bindung festgelegt wurde, können doch die benzoiden bzw. chinoiden Grenzstrukturen im Grundzustand des Moleküls weiterhin vorkommen. Der Unterschied besteht darin, daß bei der benzoiden Grenzform das Sauerstoffatom mit einer Hauptvalenz bindet, bei der chinoiden dagegen das Stickstoffatom (Abb. 6, Formeln XVIIA bzw. XVIIIB). Entsprechend sind die Verhältnisse bei den übrigen untersuchten Komplexen von gleichem Typus. Dementsprechend spielt in der Lichtabsorption der Komplexe die Anregung der in den beiden Grenzformen befindlichen Liganden und der Übergang der beiden Grenzformen ineinander eine wichtige Rolle. Dies zeigt sich u. a. darin, daß sie ihre, wenn auch modifizierte selektive Absorption auch in den Komplexen beibehalten.

Zur gegenseitigen Beeinflussung der Farbenträger im Molekül

Die durch die Komplexbildung verursachte Änderung der Lichtabsorption des Nickelions und der Liganden zeigen die früher in besprochener Weise¹⁾ berechneten Extinktionskurven von VIII, IX, XXI und XXII (Abb. 2, 3, 8 und 10). Das starke Abweichen der gemessenen von den additiv berechneten Extinktionskurven zeigt, daß die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft ist. Dies zeigt die starke gegenseitige Beeinflussung der Lichtabsorption des Nickelions und der Liganden.

Auffallend ist die starke Zunahme der Extinktion im Sichtbaren und an der Grenze desselben, wo das Nickelion nur eine schwache, die Liganden dagegen keine merkbare Absorption besitzen. Die Extinktionszunahme bedeutet eine starke Betätigung der koordinativen Bindungselektronen in der Lichtabsorption bzw. die Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit bei den Anregungsvorgängen des Nickelions und eventuell eine Aufspaltung der Terme des Nickelions. Die beinahe gleiche (Abb. 2, Kurve 5) bzw. die allmähliche Zunahme (Abb. 4, Kurve 5) der Extinktion im Sichtbaren bzw. in dem ganzen Gebiet des Spektrums (Abb. 9, Kurve 5) bedeutet eine Verwischung der Schwingungsstruktur der Banden bzw. eine Verschmelzung der Banden.

Die Eigenabsorption des Nickelions wird in den Extinktionskurven der Komplexe ganz verwischt bzw. verdeckt. Durch die Analyse der Extinktionskurven kann sie aber erkannt werden. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag ausführlicher besprochen werden. Die, wenn auch deformierte selektive Absorption der aromatischen Liganden ist dagegen allgemein gut zu erkennen (Abb. 1, Kurven 5 und 6; Abb. 2, Kurven 4 und 5; Abb. 3, Kurven 2 und 3; Abb. 3, Kurven 2 und 3 bzw. 5 und 6; Abb. 4, Kurven 2 und 3 bzw. 4 und 5; Abb. 5, Kurven 2 und 3; Abb. 6, Kurven 3 und 4; Abb. 8, Kurven 2 und 3; Abb. 9, Kurven 6 und 7; Abb. 10, Kurven 3 und 4).

Ebenso wie bei den früher untersuchten polycyclischen Komplexen¹⁾ beeinflußt auch bei den besprochenen Verbindungen die durch die Komplexbildung verursachte Deformation und Polarisierung der Liganden ihre Eigenabsorption ganz spezifisch. Da einstweilen keine Zusammenhänge zwischen den erwähnten Größen zu erkennen sind, wird von der weiteren Besprechung dieser Frage an dieser Stelle abgesehen.

Ebenso wie bei den Kupfer(II)-komplexen können die Strukturunterschiede der Extinktionskurven der Nickelkomplexe mit einer Verschiebung und Intensitätsänderung einer konstanten Anzahl von Teilbanden nicht erklärt werden. Besonders stark ändert sich die Höhe und die Struktur der Extinktionskurven in dem Absorptionsgebiete der koordinativen Bindungselektronen und der eigenen Elektronen des Nickelions. Dies scheint darauf hinzuweisen, daß der Anregungsmechanismus dieser Vorgänge irgendwie von den Liganden abhängt. Diese Frage wird in einem späteren Beitrag ausführlicher besprochen werden.

Zur Lichtabsorption und Konstitution

Wie früher gezeigt wurde¹⁾, kann man aus der Lichtabsorption der Kupfer(II)- bzw. Uranylkomplexe auf ihre Konstitution schließen. Ähnlich sind die Verhältnisse bei den Nickelkomplexen. Die Komplexe I—IV mit schwach absorbierenden Liganden haben gleich strukturierte, aus zwei Banden bestehende Extinktionskurven (Abb. 1, Kurven 1—4). Die Ausbildung eines Fünfringes bei III und IV, eine reine Nebenvalenzbindung zwischen Nickelion und Stickstoffatomen bei II und III oder eine gemischte Haupt- und Nebenvalenzbindung mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen bei V verursachen keine Strukturänderung der Extinktionskurven. Daher ist die Extinktionskurve dieser Komplexgruppe zur Erforschung von Konstitutionsfragen nicht geeignet.

Dagegen verursacht die Einführung von aromatischen Liganden eine Strukturänderung der Extinktionskurven (V—XXIV, XXVI und XXVII). Kupfer- und Nickelkomplexe gleicher Zusammensetzung haben eine ähnliche Farbe. Der ultraviolette Teil der Extinktionskurven zeigt jedoch beträchtliche Unterschiede, indem die Eigenabsorptionen der aromatischen Liganden von dem Kupfer- bzw. Nickelion ganz spezifisch geändert werden. Da einstweilen keine Gesetzmäßigkeiten aufgefunden werden konnten, wird von der weiteren Besprechung dieser Frage abgesehen.

Im Ultraviolett besitzen die Nickelkomplexe mit aromatischen Liganden allgemein zwei hohe, mehr oder weniger scharfe Banden. Diese dürften den Anregungen der π -Elektronen der benzoiden bzw. chinoiden Grenzformen zukommen. Der in der Gegend von $240\text{ m}\mu$ liegende aufsteigende Ast enthält die Dissoziationsbanden. Die Eigenabsorption des Nickelions

und der koordinativen Bindung charakterisiert die meistens ganz verflachte Bande im Sichtbaren und an der Grenze desselben.

Die bi- bzw. tricyclischen Nickelkomplexe (V—IX, XVI—XXII bzw. X—XV und XXIV) haben keine die betreffende Gruppe charakterisierende Extinktionskurve. Es können größere Unterschiede in den Extinktionskurven der einzelnen Vertreter derselben Gruppe vorkommen als in den Kurven der zu verschiedenen Gruppen gehörenden Komplexen. Daher wird von der ausführlichen Besprechung dieser Frage abgesehen. Erwähnt sei nur, daß der Austausch des Sauerstoffatoms mit einem Stickstoffatom eine beträchtliche Strukturänderung der Extinktionskurven verursacht (vgl. V und VI: Abb. 1, Kurve 6 und Abb. 2, Kurve 3. VIII und XXIII: Abb. 2, Kurve 5 und Abb. 8, Kurve 5. XI und XXIV: Abb. 3, Kurve 6 und Abb. 9, Kurve 2).

Über den Lösungsmiteleinfluß

Für die Untersuchung des Lösungsmiteleinflusses werden im allgemeinen die in Normalbenzin gemessenen Extinktionskurven als Bezugsspektren benützt. Da unsere Komplexe in diesem Lösungsmittel durchweg unlöslich sind, konnte diese Frage nicht untersucht werden. Da nicht alle dargestellten Komplexe in demselben Lösungsmittel (Äthylalkohol bzw. Chloroform) löslich sind, wurden beide Lösungsmittel benützt. Um ein Bild über den Einfluß des Lösungsmittels zu gewinnen, wurden die Extinktionskurven von V, VI, XI, XVII, XVIII und XXIV in beiden Lösungsmitteln ausgemessen. Weiterhin wurden die Extinktionskurven von X und XVII noch in Normalbenzin, Benzol, Aceton und Pyridin aufgenommen.

Wie ein Vergleich der in Äthylalkohol und Chloroform erhaltenen Extinktionskurven zeigt, erhöht Chloroform allgemein die Extinktionskurve der Komplexe (Abb. 1, Kurven 6 und 7; Abb. 2, Kurven 2 und 3; Abb. 3, Kurven 6 und 7; Abb. 5, Kurven 3 und 4; Abb. 6, Kurven 4 und 5; Abb. 7, Kurven 2 und 3; Abb. 9, Kurven 2 und 3). Dabei wirken die beiden Lösungsmittel auf das ganze Gebiet des Spektrums ganz spezifisch. Die Ursachen hierfür können einstweilen nicht angegeben werden. Die Eigenabsorption der Liganden kann dadurch beeinflußt werden, daß die relative Anzahl der in der benzoiden bzw. chinoiden Grenzstruktur befindlichen Molekeln geändert wird. Ein Vergleich der in verschiedenen Lösungsmitteln erhaltenen Extinktionskurven von X und XVII (Abb. 5 und 6) zeigt, daß der Einfluß des Lösungsmittels im Sichtbaren und an der Grenze desselben etwas stärker ist als im Ultraviolett. Dies weist darauf hin, daß die Eigenabsorption des Nickelions und der koordinativen Bindungselektronen stärker beeinflußt wird als die der Liganden.

Der Umstand, daß die untersuchten Nickelkomplexe in polaren Lösungsmitteln besser löslich sind als in nichtpolaren, weist darauf hin, daß das Lösen kein einfacher physikalischer Vorgang ist. Vielmehr besteht eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und des Komplexes. Diese kann sich auf das ganze Molekül des Komplexes auswirken bzw. an gewissen Stellen des Moleküls lokalisiert sein. Es kann z. B. an den zwei leeren Koordinationsstellen des Nickelions eine gerichtete Ion-Dipolanziehung bestehen, welche in eine Art koordinative Bindung übergehen kann. Da beide Arten von Wechselwirkungen gleichzeitig vorkommen werden, so kann diese Frage allein durch Extinktionsmessungen nicht aufgeklärt werden. Mit entsprechend löslichen Komplexen anderer Metalle sind Versuche im Gange. Nach Abschluß dieser Arbeit werden wir auf diese Frage noch zurückkommen.

Zusammenfassung

Es wurden die Extinktionskurven von mehreren polycyclischen innerkomplexen Nickelsalzen und deren Ausgangsstoffe bei Zimmertemperatur zwischen 200 und 700 $m\mu$ gemessen. Die Struktur der Komplexe und der Mechanismus der Lichtabsorption wird besprochen.

Die Extinktionskurven bauen sich verwickelterweise aus der Lichtabsorption des Nickelions und der Liganden auf. Die Liganden behalten im allgemeinen ihre selektive Absorption, das Nickelion verliert sie beinahe vollständig.

Wegen der starken Wechselwirkung zwischen Zentralion und Liganden ist die Extinktion der Komplexe keine additive Eigenschaft. Daher besteht kein einfacher Zusammenhang zwischen Konstitution und Lichtabsorption der Komplexe.

Der Lösungsmiteleinfluß ist ganz spezifisch und ändert das ganze Gebiet des Spektrums.

Szeged, Institut für allgemeine und anorg. Chemie der Universität.

Bei der Redaktion eingegangen am 17. Juli 1943.

ngs-
das
eine
des
aus-
z. B.
Ion-
ber-
men
auf-
talle
liese

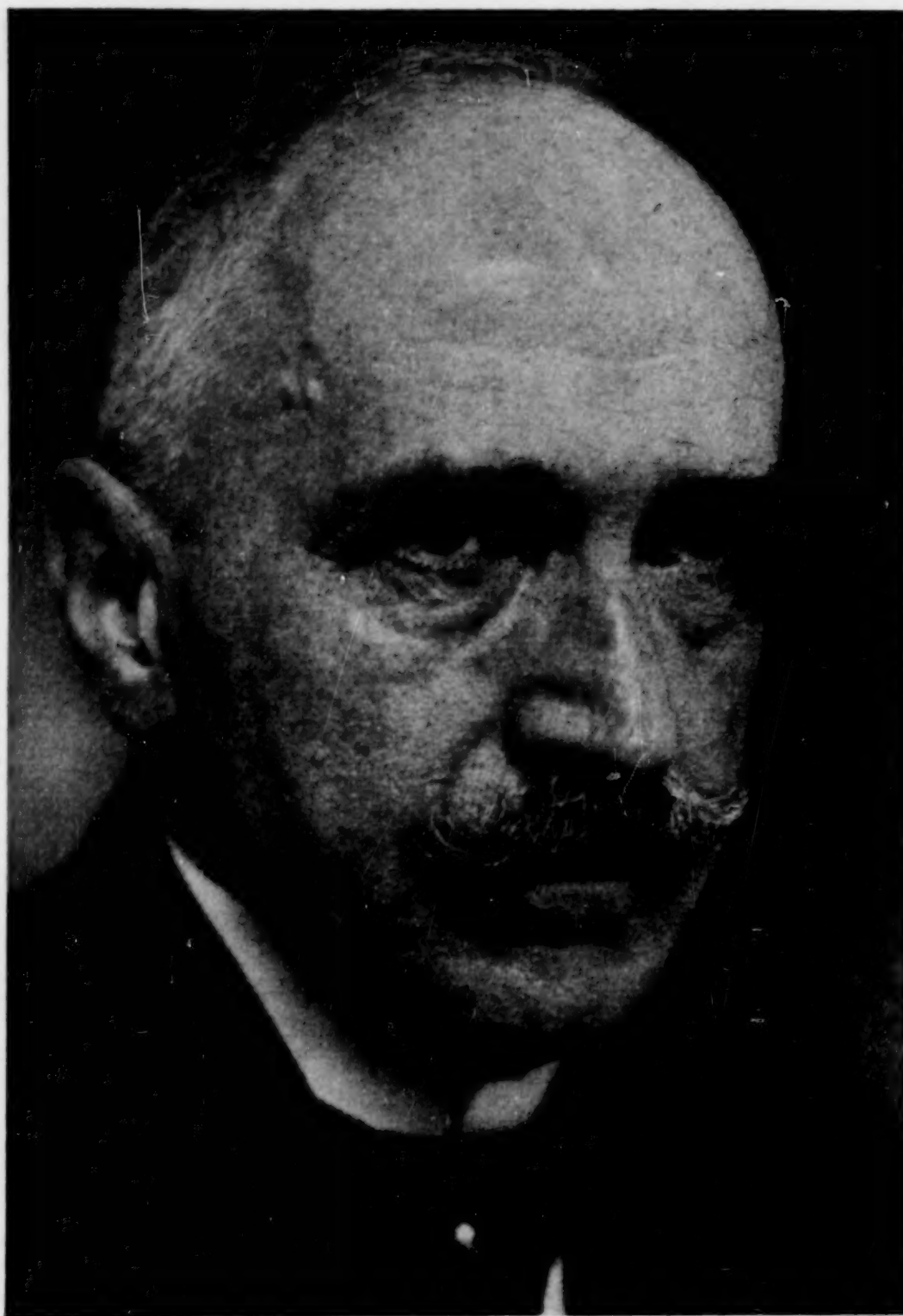
lexen
0 mμ
wird

n des
ktive

t die
r Zu-

t des

sität.



WILHELM BILTZ

8. III. 1877 — 13. XI. 1943